



Matrice de nanofils piézoélectriques interconnectés pour des applications capteur haute résolution : défis et solutions technologiques

Edgar Leon Perez

► To cite this version:

Edgar Leon Perez. Matrice de nanofils piézoélectriques interconnectés pour des applications capteur haute résolution : défis et solutions technologiques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAT015 . tel-01299156

HAL Id: tel-01299156

<https://theses.hal.science/tel-01299156>

Submitted on 7 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Nanoélectronique et Nanotechnologie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Edgar Aldrin Abraham LEON PEREZ

Thèse dirigée par **Mireille MOUIS** et
codirigée par **Emmanuelle PAULIAC-VAUJOUR**

préparée au sein du **CEA LETI**
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,
Automatique et Traitement du Signal (ED EEATS)**

Matrice de nanofils piézoélectriques interconnectés pour des applications capteur haute résolution : défis et solutions technologiques

Thèse soutenue publiquement le **Vendredi 4 mars 2016**,
devant le jury composé de :

M. Emmanuel DEFAY

Ingénieur chercheur, LIST, Belvaux, Rapporteur

M. Olivier THOMAS

Professeur, IM2NP, Marseille, Rapporteur

M. Marc LETHIECQ

Professeur, GREMAN, Tours, Président

Mme. Emmanuelle PAULIAC-VAUJOUR

Ingénieur chercheur, CEA-LETI, Grenoble, Membre

Mme. Mireille MOUIS

Directeur de recherche CNRS, IMEP-LaHC, Grenoble, Membre



“Do what you can where you are with what you have, and never be satisfied”
“Fait ce que tu peux, où tu es avec ce que tu as sous la main et ne sois jamais satisfait”
“Haz lo que puedas donde estés con lo que tengas y no estés nunca satisfecho”
Leslie Calvin “Les Brown”.

Remerciements

J'adresse mes remerciements les plus sincères à l'ensemble du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail : à Monsieur Emmanuel DEFAY, ingénieur chercheur au LIST au Luxembourg, et à Monsieur Olivier THOMAS, professeur à l'IEM2NP à Marseille, qui ont très gentiment accepté d'être les rapporteurs scientifiques de ce manuscrit. Ma gratitude s'adresse également à Monsieur Marc LETHIECQ, professeur au GREMAN à Tours, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

L'aboutissement de ce travail de thèse est le résultat des apports de plusieurs personnes qui ont contribué de façon directe ou indirecte, et envers qui je suis très reconnaissant. Bien qu'il n'y ait que mon nom sur ce manuscrit, je tiens du fond du cœur à remercier à toutes les personnes qui ont contribué à mon projet mais qui ne trouveront pas leur nom dans les lignes qui suivent.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Emmanuelle PAULIAC-VAUJOUR, mon encadrante de thèse, ainsi qu'à Mireille MOUIS, ma directrice de thèse. Tout au long de ces trois ans, elles ont su m'aiguiller en m'aidant à me poser les bonnes questions pour mener à bien mon projet de thèse. Sans leurs précieux conseils et sans leur soutien ce projet n'aurait jamais vu le jour. Merci Emmanuelle pour tes encouragements, pour avoir toujours cru en ce projet, et pour les corrections du manuscrit qui m'ont non seulement été très utiles dans l'aspect scientifique ou pour prendre du recul, mais aussi pour les formulations en français. Merci Mireille pour les discussions constructives que nous avons tout au long de cette thèse, de ta disponibilité ainsi que du partage de tes connaissances et de ton savoir.

Merci également à tous les membres de notre équipe avec qui j'ai pu travailler, discuter ou tout simplement aller boire un café : Nawrès SRIDI, Sven SALOMON, Houda MALKI, Jacopo BRIVIO, Karl BOCHE, Amine EL KACIMI, Tibor STANKO, Vita KHOKHLOVA, Sébastien THIBERT, Elise SAOUTIEFF, Elisabeth DELEVOYE, Anne GHIS. Je voudrais de même remercier tous mes autres chers collègues avec qui j'ai passé des très bons moments : Maxime GALLARDO, Loris OLMOS, Rémy VINCENT, Nils ARTIGES, Régis PERRIER, Iulia TUNARU, Andrés OSPINA, Mathiass PEREZ, Mathiass GEISLER, Felipe MASCULO, Kersane ZOUBERT et Arun GANDLUR. Je n'oublie pas mes chers amis insaliens et les repas entre nous : Florian DUPONT, Léa CUCHET, Jérémy GUY, Marie DE VITA, Nicolas MANTE, Karine GREMION et Veronika KOVACOVA.

Je voudrais aussi remercier à toutes les personnes qui ont contribué à cette thèse : un grand merci à Thibaut GUTEL du laboratoire LITEN, pour nous avoir ouvert les portes de son laboratoire pour la croissance de nanofils, je lui en suis très reconnaissant. Merci à Karl BOCHE, lors de ton stage nous avons pu avancer de manière plus concrète sur les manipulations. Merci à Guillaume BOETSCH, de la société IMINA, pour le prêt du matériel dont notre laboratoire a pu bénéficier. Merci à Frédéric FILLOT pour les analyses XRD ; à Joël EYMERY pour les discussions que nous avons eu et qui ont contribué à l'avancement de mon projet. A toute l'équipe technique de la PTA, merci pour votre disponibilité et vos conseils : Christophe LEMONIAS, Marlène TERRIER, Nicolas CHAIX, Thierry CHEVAULLEAU. Jean-Luc THOMASSIN merci pour les étapes de lithographie électronique. Merci à Valentina IVANOVA qui, au début de cette thèse, a pris le temps de m'apprendre beaucoup de choses.

Un grand merci à toutes les personnes du laboratoire aux côtés desquelles j'ai grandi comme personne dans l'aspect scientifique et dans le plan humain pendant ces trois ans et avec qui j'ai pu échanger quelques mots sur des sujets très divers. Merci aussi à Gustavo ARDILA et Ran TAO, pour leur aide et disponibilité lors des caractérisations de dernière minute.

Gracias a mis amigos que han estado presentes desde el inicio conmigo.

Finalmente, quiero agradecer a toda mi familia que me ha acompañado a lo largo de mi estancia en Francia. Gracias por su apoyo incondicional, por los recibimientos tan calurosos cuando voy de vuelta. En particular muchas gracias a mi mamá, papá y hermano : ¡ estoy en donde estoy gracias a ustedes !. Su apoyo

incondicional me hace salir adelante. Gracias al resto de mi familia, a quien muchas veces sufro para ver. Gracias a mi cuñada y también al apoyo de la familia de mi novia.

Mi novia hermosa, Brianda, muchas gracias por el apoyo incondicional que me das y que nos hace avanzar, y sobre todo gracias por estar compartiendo esta aventura tan lejos de la familia. Tu apoyo y muestras de cariño en los momentos más difíciles han sido una luz en el camino.

Résumé

Ce projet de thèse aborde la question de l'intégration hétérogène de nanofils interconnectés sur des puces microélectroniques à destination de dispositifs de type MEMS et NEMS. Ces dispositifs visent à adresser la problématique globale qu'est le « More than Moore », c'est-à-dire la transformation des filières CMOS classiques pour permettre le développement de nouveaux micro et nano-composants intégrés.

En particulier, ces dernières années, une variété de dispositifs à base de nanomatériaux ont vu le jour, conférant à des dispositifs de type micro-actionneurs et micro-capteurs de nouvelles fonctionnalités et/ou des performances accrues, e.g. en termes de résolution, sensibilité, sélectivité. Nous nous intéresserons ici à un certain type de nanostructures, les nanofils d'oxyde de zinc (ZnO), qui ont surtout été utilisés pour concevoir des dispositifs dont le principe de fonctionnement exploite l'effet piézoélectrique, souvent astucieusement combiné avec leurs propriétés semiconductrices. En effet, sous l'effet d'une contrainte mécanique ou d'un déplacement, les nanofils piézoélectriques génèrent un potentiel électrique (piézopotential). Si, en outre, les nanofils sont semiconducteurs, le piézopotential peut être utilisé pour contrôler un courant externe en fonction de la contrainte mécanique imposée au nanofil (effet piézolectronique). L'avantage d'utiliser des nanostructures unidimensionnelles réside dans la modularité de leurs propriétés mécaniques et piézoélectriques en comparaison avec le matériau massif. Par ailleurs, leur intégration est aujourd'hui possible par des voies de croissance compatibles avec les procédés microélectroniques (CMOS/MEMS). Toutes ces considérations rendent possibles la conception de dispositifs très haute performance combinant la faible dimension des éléments fonctionnels (et donc une forte densité d'intégration synonyme de haute résolution spatiale) et leur sensibilité à des phénomènes d'échelle nanoscopique.

Dans ce projet de thèse, on adoptera une vision très technologique de la conception de capteurs matriciels à base de nanofils piézoélectriques verticaux en ZnO. S'appuyant sur la prédiction des performances théoriques et la levée des verrous technologiques associés à la conception et la fabrication du capteur, cette étude s'attache à fournir des prototypes faisant la preuve de concept de ces dispositifs haute performance. Dans un premier temps, la réflexion s'articule autour de modèles multi-physiques par éléments finis (FEM) de la réponse piézoélectrique d'un seul nanofil en flexion, modèle que nous avons fait évoluer vers des pixels complets représentatifs d'un nanofil interconnecté dans une matrice. Sur la base de ces considérations, nous avons imaginé des moyens de caractérisation de la réponse piézoélectrique d'un fil, puis d'un pixel. Le banc de caractérisation mis en place a mis en évidence la complexité d'une mesure piézoélectrique systématique, calibrée et décorrélée des éléments environnants du pixel. Des solutions technologiques adéquates ont pu être imaginées et mises en œuvre à travers la réalisation de pixels élémentaires caractérisables et dont la réponse piézoélectrique peut être prédite théoriquement.

Cette réalisation a fait appel à un développement en plusieurs étapes, incluant la croissance par voie chimique des nanofils en ZnO, puis la conception de la matrice d'électrodes contactant individuellement les nanofils. La première se découpe en deux étapes : d'abord le choix d'une couche de germination favorisant la croissance sur puce silicium et compatible avec les procédés de salle blanche ; ensuite le développement d'un procédé de croissance permettant la localisation des nanofils au sein d'une matrice d'électrodes. La seconde moitié du travail de fabrication a consisté à définir et à optimiser l'empilement technologique respectant toutes les considérations abordées jusqu'alors, et à définir les procédés technologiques aboutissant à la fabrication de la matrice finale.

Mots clés : Nanofils de ZnO, Piézolectronique, Capteurs, Simulation multiphysique, Intégration 3D.

Abstract

This thesis project deals with the question of heterogeneous integration of interconnected nanowires on microelectronics chips in a view to MEMS and NEMS type devices. These devices aim to address the global problematic of “More than Moore”, that is the transformation of classical CMOS microelectronics processes to enable the development of new integrated micro and nanocomponents.

In particular, over the past few years, a variety of nanomaterial-based devices have arisen, revealing micro-actuators and micro-sensors with new functionalities and/or improved performances, e.g. in terms of resolution, sensitivity, selectivity. Here we will focus on a certain type of nanostructures, Zinc Oxide (ZnO) nanowires, which have mostly been used so far to design devices whose working principle exploits the piezoelectric effect, often judiciously combined with their semiconducting properties. Indeed, when submitted to a mechanical constraint or displacement, piezoelectric nanowires generate an electrical potential (piezopotential). If, in addition to this, nanowires are also semiconducting, the piezopotential can be exploited to control an external current as a function of the mechanical constraint imposed to the nanowire (piezotronic effect). The advantage of using one-dimensional nanostructures lies into the modularity of both their mechanical and piezoelectric properties, in comparison with the bulk material. Moreover, their integration is now possible thanks to growth processes compatible with microelectronic processes (CMOS/MEMS). All these considerations make it possible to design very high performance devices combining the very small dimension of their functional unit elements (hence a high integration density which implies a high spatial resolution) and their sensitivity to nanoscale phenomena.

In this project, we will adopt a very technology-oriented vision of the design of vertically-aligned ZnO-piezoelectric-nanowire matrix-type sensors. Relying on theoretical performance predictions and technological choices to solve device design and fabrication issues, this study aims to produce proof-of-concept prototypes of these high performance devices. First of all, the design process is elaborated based on finite element multiphysics models (FEM) of the piezoelectric response of a single bent nanowire, which we upgraded towards complete pixels, representative of an interconnected nanowire within a matrix. Following these considerations, we have imagined means of characterization of the piezoelectric response of a wire, then of a pixel. The implemented characterization experiment highlighted the complexity of carrying out a systematic, calibrated piezoelectric measurement, decorrelated from the environment of the pixel. Adequate technological solutions could then be implemented through the fabrication of elementary pixels suitable for characterization and whose piezoelectric response could be predictively modeled.

This technological part of the work encompassed several development stages, including the chemical growth of ZnO nanowires and the design of the electrode matrix contacting the nanowires individually. The former splits into two steps: first choosing a clean-room compatible seed layer which will favor growth on a Silicon chip; secondly developing a selective growth process enabling the localization of nanowires within a predefined matrix of electrodes. The second part of the fabrication work focused on defining and optimizing the technological stack with respect to all the above mentioned considerations, and implementing the technological processes yielding the final targeted matrix.

Key words: ZnO Nanowires, Piezotronics, Sensors, Multiphysics simulation, 3D integration.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE I. Les nanofils piézoélectriques : cas du ZnO	17
1. Propriétés structurales du ZnO	17
1.1 Structure cristalline	17
1.2 Techniques de caractérisation structurale.....	19
1.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	19
1.2.2 La spectroscopie par photoluminescence (PL).....	21
1.2.3 Diffraction de rayons X (DRX)	21
1.2.4 Conclusion.....	22
2. Propriétés électromécaniques du ZnO	22
2.1 Propriétés électroniques et semi-conductrices	22
2.2 Propriétés mécaniques.....	25
2.3 Piézoélectricité	27
3. Principe de transduction : piézoélectricité et piézolectronique.....	32
3.1 Nanofils purement piézoélectriques.....	32
3.2 Nanofils piézoélectriques semiconducteurs	33
3.3 Techniques de caractérisation piézoélectrique des nanofils	34
4. Application des nanofils piézoélectriques dans des dispositifs électroniques.....	39
4.1 Nanogénérateurs : VING et LING	39
4.2 Nanopiézolectronique pour les applications microélectronique et capteurs	41
4.2.1 Transistor à effet de champ dont le potentiel de grille est contrôlé par un nanofil piézoélectrique	41
4.2.2 Capteur de déformation piézolectronique	43
4.2.3 Conclusion sur les applications en nanopiézolectronique	43
5. Conclusion	45
CHAPITRE II. Modélisation de dispositifs complexes à un seul nanofil piézoélectrique vertical.....	47
1. Cadre théorique : description analytique d'un nanofil en flexion.....	47
2. Etat de l'art des simulations par éléments finis sur un nanofil	53
2.1 Nanofil piézoélectrique vertical encastré à sa base	53
2.2 Nanofil piézoélectrique vertical avec des électrodes	55
2.3 Couplages des effets piézoélectrique et semiconducteur du ZnO	56
3. Non-linéarité géométrique et non-linéarité piézoélectrique	59
3.1 La non-linéarité géométrique.....	59
3.2 La non-linéarité piézoélectrique	61
3.3 Conclusion sur les effets non-linéaires	62
4. Extensions des simulations à un « dispositif » à 1 nanofil piézoélectrique vertical	62

4.1 Représentation d'un pixel	62
4.2 Mise en place du modèle pour un nanofil seul.....	64
4.2.1 Validation des paramètres géométriques du problème	64
4.2.2 Influence du maillage	68
4.3 Profil de potentiel dans un pixel complet.....	70
4.3.1 Effet de la couche de germination	70
4.3.2 Effet des électrodes	72
4.3.3 Effet du substrat en silicium.....	74
4.4 Paramètres associées à la fabrication du dispositif ayant un impact sur la réponse du pixel.....	77
4.4.1 Continuité du contact entre les électrodes et le nanofil	77
4.4.2 Dimensions des électrodes.....	79
5 Conclusion	80
CHAPITRE III. Caractérisation de fils en flexion	81
Introduction	81
1. Implémentation d'une technique de caractérisation à l'aide d'une plateforme avec deux pointes instrumentées (plateforme IMINA).....	82
1.1 Description des pointes instrumentées et du banc expérimental	82
1.2 Flexions de fils – manipulation à une pointe.....	84
1.3 Mesures électriques à une seule pointe	85
1.4 Manipulation à deux pointes – tests et problèmes associés	86
1.4.1 Déplacements lents de la pointe.....	88
1.4.2 Déplacements rapides de la pointe	90
2 Conclusion	95
CHAPITRE IV. Croissance de nanofils en ZnO.....	97
Introduction	97
1. Techniques de croissance de nanofils en ZnO	97
1.1 Techniques de croissance haute température.....	98
1.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD).....	98
1.1.2 Dépôt par laser pulsé (PLD).....	99
1.1.3 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	99
1.2 Techniques de croissance basse température.....	99
1.2.1 Synthèse par dépôt électrochimique	100
1.2.2 Synthèse par dépôt en bain chimique (CBD) ou hydrothermale	101
2. Résultats de croissance électrochimique	104
3. Résultats de croissance hydrothermale	106
3.1 Protocole expérimental.....	106
3.1.1 Influence du temps de croissance	108
3.1.2 Influence de la température de croissance.....	109

3.1.3 Epaisseur de la couche de germination	110
3.1.4 Influence de la concentration des précurseurs	111
3.1.4 Inhomogénéités spatiales sur le substrat	112
3.1.5 Conclusions	113
3.2 Intégration hétérogène sur les plateformes de microélectronique : quelle couche de germination ?	114
3.2.1 Couches polycristallines de ZnO fabriquées au CEA	115
3.2.2 Caractérisation AFM des couches avant croissance des nanofils	116
3.2.3 Caractérisation structurale des couches par DRX	117
3.2.4 Conclusion	121
3.3 Croissance de nanofils	121
3.3.1 Croissance de nanofils sur les différentes couches de ZnO	121
3.3.2 Caractérisation par photoluminescence (PL) des nanofils	124
4 Conclusion	126
CHAPITRE V. Réalisation technologique du dispositif	129
Introduction	129
1. Croissance localisée : contrôle de la densité de nanofils	129
1.1 Choix d'un masque dur pour les motifs	131
1.2 Sélectivité de la croissance par rapport aux matériaux utilisés	132
1.2.1 Sélectivité vis-à-vis du Si_3N_4	132
1.2.2 Sélectivité de la croissance vis-à-vis de l'Au	133
1.3 Définition des motifs : quelle approche pour la localisation de la croissance des nanofils ?	134
1.3.1 Croissance localisée sur des plots	134
1.3.2 Croissance localisée dans des trous	135
1.4 Optimisation du procédé de croissance localisée de nanofils de ZnO	137
2. Conception et réalisation des pixels interconnectés	141
2.1 Conception des masques	143
2.2 Etapes technologiques pour la fabrication du dispositif	147
2.3 Croissance des nanofils	151
3. Conclusion	154
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	157
Rappel des objectifs de ce projet de thèse	157
Bilan des résultats	157
Perspectives	161
BIBLIOGRAPHIE	163

INTRODUCTION GENERALE

L'émergence de matériaux fonctionnels comme blocs élémentaires des circuits intégrés va apporter des changements fondamentaux dans l'industrie de la microélectronique. En effet, depuis 1960, le progrès des circuits intégrés a été dicté par la fameuse loi de Moore, qui stipule que le nombre de transistors des microprocesseurs sur une puce de silicium double tous les 18 mois. D'une part, le développement de nouvelles techniques, comme la lithographie, a permis de continuer à repousser les limites technologiques existantes, et de continuer à respecter cette loi. D'autre part, l'exploration d'autres voies, comme l'intégration 3D des puces électroniques [1], devraient permettre d'explorer d'autres voies permettant d'augmenter les performances des composants électroniques. Hormis le fait que l'intégration de ces matériaux fonctionnels constitue une solution innovante pour améliorer les performances des dispositifs existants pour des applications dans la logique des circuits [2] (optique « beyond CMOS »), leur utilisation dans d'autres champs d'application semble très prometteuse du fait de leur propriétés exceptionnelles, en particulier dans le domaines des capteurs.

Un intérêt particulier est porté depuis les années 90 aux nanotechnologies et nanomatériaux qui, grâce à leurs propriétés étonnantes dues à leurs dimensions et leur rapport volume/surface, permettent de créer et de juxtaposer de multiples nouvelles fonctions avec une très forte densité d'intégration (miniaturisation des composants à l'échelle extrême de ces nanostructures). Parmi ces nanomatériaux, des nanostructures unidimensionnelles appelées nanofils, ont des applications très prometteuses comme éléments de détection dans plusieurs domaines.

Les nanofils peuvent être synthétisés par des nombreuses méthodes et un certain nombre de dispositifs à base de nanofils ont déjà vu le jour : des transistors à effet de champ (FET) [3], des capteurs de gaz [4] ou encore des photodétecteurs [5] ont montré des avantages significatifs par rapport à des dispositifs similaires à base de couches minces. Néanmoins, l'utilisation de nanofils pour les dispositifs innovants se fait souvent de manière « ponctuelle », par opposition à l'industrielle ». En effet, la production à plus grande échelle de ce type de dispositifs reste une difficulté à surmonter.

Une solution consiste à disperser sur un substrat des nanofils en solution et à les connecter par le biais d'électrodes distribuées. Cependant, cette approche comporte un facteur aléatoire puisqu'on ne maîtrise pas nécessairement la position des fils sur le substrat. Il est possible de faire appel à des méthodes externes pour favoriser cette disposition, en faisant appel à des champs électriques ou magnétiques [6] ou à des propriétés de mouillage [7].

Une autre solution consiste à faire la croissance des nanofils directement sur la zone d'intérêt. Cette approche est préférable pour éviter que les surfaces des nanofils ne soient exposées à des traitements qui pourraient nuire à leurs propriétés, et induire un mauvais fonctionnement une fois intégrés sur le dispositif. Il s'agit de cette dernière approche sur laquelle reposent les travaux de ce projet de thèse.

Dans ce projet de thèse nous visons à intégrer une matrice de nanofils qui possèdent des propriétés piézoélectriques, pour le développement de capteurs de « force ou de déplacement » à très haute résolution. La piézoélectricité est la propriété qu'a un matériau de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (ou d'une déformation), et réciproquement de se déformer lorsqu'on lui applique un champ électrique. Cette propriété est directement liée aux symétries de la structure cristalline du matériau. Il existe au total 32 différentes classes cristallines dont 20 confèrent des propriétés piézoélectriques aux matériaux. Parmi ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO), le nitrure de gallium (GaN) et le nitrure d'aluminium (AlN) possèdent les meilleures réponses piézoélectriques intrinsèques (grâce à leur structure cristalline wurtzite [8]). Ce sont par ailleurs des matériaux pour lesquels l'industrie microélectronique, dont le CEA Leti, a déjà commencé à développer des procédés industriels compatibles avec les circuits microélectroniques

standard. Ces matériaux sont souvent utilisés sous forme de couches minces, pour des applications MEMS. Pour ce projet nous avons fait le choix de travailler avec le ZnO pour les raisons suivantes :

- Les nanofils de ZnO peuvent être obtenus par voie chimique à basse température ($T \approx 90^\circ \text{C}$). Ce point devient critique lorsque l'on tient compte de l'intégration de ces structures sur des circuits électroniques (on reviendra sur l'importance de ce point au chapitre IV).
- La croissance de nanofils de ZnO peut se faire sur une large gamme de substrats, rendant ainsi leur intégration avec la plateforme du silicium plus aisée. Par ailleurs les nanostructures en ZnO, dans leur grande variété [9], possèdent globalement une excellente stabilité, ce qui est un atout pour la conception et la fabrication de dispositifs microélectroniques.

Pour définir le cahier de charges, nous avons pris comme point de référence le domaine de capteurs d'empreintes digitales. La sensibilité en force recherchée peut être obtenue comme il suit : sachant que la force appliquée par le doigt sur un capteur varie entre 0,45 N et 12 N [10], et qu'une empreinte digitale mesure environ 1,52 cm x 2,03 cm, il est possible de calculer, pour une résolution de 2500 dpi (correspondant à un pitch entre les pixels du capteur de 10 μm), la force qui sera répartie sur un pixel du capteur. Compte tenu des ces informations, il y aurait un total de 3 millions de pixels sur lesquels la force se répartirait, et donc la force appliquée sur chaque pixel est comprise entre 0,15 μN et 4 μN , ce qui représente la sensibilité en force recherchée. Par ailleurs, pour la résolution spatiale, le standard fixé par la FBI pour le contrôle d'identité est fixé à 500 dpi, correspondant à un pitch entre les pixels du capteur de 50 μm .

Ce projet de thèse s'attache plus particulièrement à lever certains verrous technologiques en lien avec la microfabrication (en salle blanche) d'un dispositif capteur à base de nanofils piézoélectriques verticaux, et à valider ce concept évoqué par Z. L. Wang dès 2008 [11] par le biais de réalisations technologiques et de calculs théoriques. La vraie difficulté d'un tel dispositif est son aspect matriciel, c'est-à-dire que chaque nanofil est adressé individuellement par des électrodes et renvoie un signal propre à son état à un instant donné. La mesure piézoélectrique est dynamique, et donc temporaire : elle rend compte d'un changement d'état. Chaque nanofil représente donc un « pixel » unique du capteur. Cette configuration est la même que celle utilisée pour les imageurs au département d'optronique (DOPT) du CEA Leti. Son savoir-faire en intégration électronique montre bien que le Leti possède toute la technologie nécessaire pour lever les verrous liés à la collecte et au traitement des signaux collectés par ce type de matrices. La figure 1a montre le schéma d'intégration préconisé pour notre approche, faisant appel à un circuit électronique et à la partie transduction du capteur. A titre d'exemple, une approche similaire a été publiée cette année par Y. Lu *et al.* pour la réalisation d'un capteur d'empreintes digitales dont le principe de fonctionnement se base sur des transducteurs piézoélectriques ultrasoniques micro-usinés (PMUTs) [12], où notamment ce capteur a été intégré sur un circuit électronique de type CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor). Un schéma correspondant à cette architecture est montré sur la figure 1b.

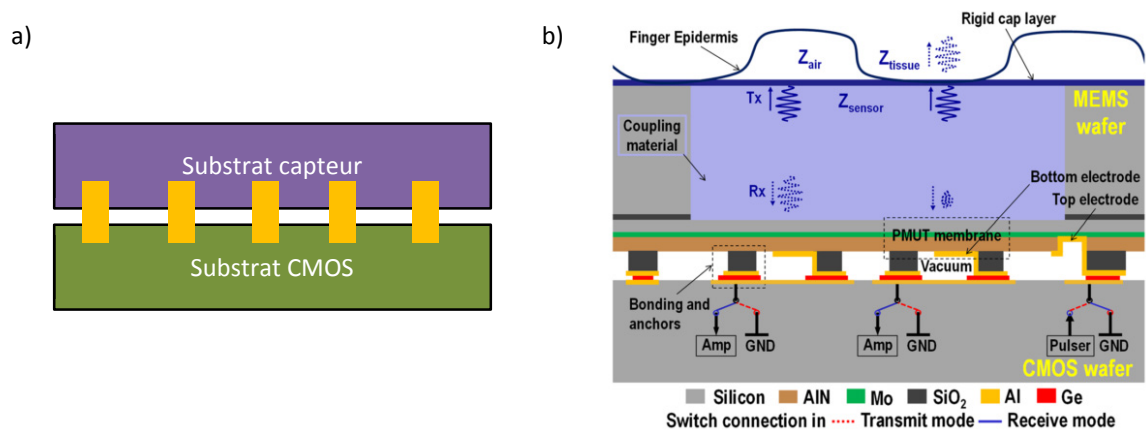


Fig.1 a) Exemple du schéma d'intégration préconisé pour le capteur développé dans ce projet de thèse. b) Capteur d'empreintes digitales fondé sur l'utilisation de PMUTs [12].

L'enjeu ici va donc concerner les questions d'intégration hétérogène 3D sur puce microélectronique, c'est-à-dire la meilleure façon de fabriquer individuellement ces pixels tout en préservant l'exploitabilité des signaux pour des applications capteurs. La complexité repose sur les aspects suivants, essentiellement :

- Les très petites dimensions des pixels (quelques μm de côté) ;
- La compatibilité entre les matériaux de l'empilement microélectronique (compatibilité entre matériaux, entre matériaux et procédés et entre procédés) ;
- La mise en jeu de phénomènes physiques concurrents, couplés, complémentaires ou indépendants (i.e. piézoélectricité, pyroélectricité, polarisation spontanée, émission spectrale, physique des semiconducteurs) qu'il va falloir veiller à dissocier ou à combiner habilement afin d'obtenir la fonction capteur souhaitée (à l'inverse de Z. L. Wang qui a depuis orienté la majeure partie de ses développements vers le domaine de récupération d'énergie).

Le CEA-Leti s'intéresse à l'intégration de nanostructures dans des capteurs par le biais de son département systèmes (DSIS) qui permet de faire le lien entre le composant et le système embarqué avec son électronique intégrée (problématique traitée en aval par le département conception et logiciel (DACLE). Cette approche système s'appuie sur le savoir-faire technologique de pointe des plateformes du Leti, mais repose également sur le dimensionnement des performances du composant dans ses conditions d'utilisation réelles, donc en lien avec l'applicatif. Ce dimensionnement passe par une évaluation à la fois théorique et expérimentale de ces performances. Dans ce domaine, l'IMEP-LaHC, partenaire naturel du CEA-Leti dans la symbiose grenobloise, peut revendiquer une expertise significative et reconnue [13] dans la caractérisation de petits objets. Cette collaboration prend tout son sens dans le cadre de cette thèse, qui vise à explorer et à exploiter ce lien entre nanomatériaux et microélectronique afin de voir éclore les futures générations de nanosystèmes, à l'instar de ceux développés par l'équipe de Wang à Georgia Tech [14] dans le domaine de la récupération d'énergie. En revanche, si Wang ne met pas encore en œuvre les moyens pour généraliser la fabrication de ses nano récupérateurs, ici c'est bien l'échelle de la production industrielle qui est visée à terme et qui servira du fil rouge tout au long de cette thèse.

Enfin ce qui a motivé le choix des nanofils de ZnO pour le développement de notre capteur repose sur les propriétés structurales, mécaniques et électroniques de ces nanomatériaux. Nous verrons en effet que c'est la structure cristalline du ZnO qui lui confère ses propriétés piézoélectriques (Chapitre I) et en ce sens, disposer de structures suffisamment petites pour être des monocristaux est un avantage. Par ailleurs, nous avons déjà évoqué le fait que le ZnO était déjà utilisé sous forme 2D dans certaines filières microélectroniques : nous verrons que cela a un impact considérable dans le choix des empilements microélectroniques adoptés pour notre capteur. Ceci va d'ailleurs de pair avec la propriété du matériau ZnO à croître à basse température et de manière sélective sur certains types de substrat (chapitre IV et V). Enfin concernant ses propriétés mécaniques, tandis que le ZnO massif présente une certaine fragilité et peut supporter des déformations inférieures à 1 %, le ZnO sous forme de nanofils a un comportement ductile et peut subir des déformations allant jusqu'à 10 % environ [15]. Dès lors, la combinaison de toutes ces propriétés peut, par le biais d'un dimensionnement préalable (chapitre III), promouvoir la fabrication d'un dispositif performant, d'un haut niveau de sensibilité (discrimination des états successifs de déformation) et d'une grande résolution spatiale (dimensions micrométriques des pixels).

Pour résumer, ce projet de recherche a été articulé autour de 4 axes principaux correspondant aux 4 verrous (i) de dimensionnement, (ii) de la collecte du signal, (iii) de l'obtention de nanostructures de ZnO et (iv) de la réalisation des circuits :

- i. Premier axe (chapitre II) : l'implémentation des modèles numériques par la méthode des éléments finis (FEM). Sur la base d'un modèle inspiré de la littérature pour un nanofil unique, un modèle complet du pixel a été développé pour dégager les grandes tendances du dimensionnement du capteur (lois d'échelle, positionnement des électrodes, influence de la variabilité technologique, etc.) ;

- ii. Deuxième axe (chapitre III) : la conception et la mise en place d'outils de caractérisation spécifiques adaptés aux dimensions des nanofils, à l'environnement, et tenant compte des conditions réelles d'utilisation d'un tel capteur (à noter que les aspects d'encapsulation et de packaging des nanofils n'ont pas été traités dans le cadre de cette thèse, mais que les méthodes développées devront à terme en tenir compte) ;
- iii. Troisième axe (chapitre IV) : Le développement d'un procédé de croissance de nanofils en ZnO. Cette étude s'attache à obtenir des nanofils de qualité et de géométrie adaptées pour l'application sur des considérations purement technologiques, telles que le choix d'un substrat de croissance compatible avec une intégration dans une filière silicium classique. La notation de « matriçage » des nanofils implique également d'atteindre un degré de contrôle élevé sur la localisation des fils sur la puce, étape technologique souvent critique que nous avons adressée par le biais d'une nanostructuration et contrôlée des substrats.
- iv. Quatrième axe (chapitre V) : le développement d'un flux de procédés microélectroniques intégrant les contraintes liées à la collecte des signaux (chapitre II), à la caractérisation expérimentale (chapitre III) et à la croissance (chapitre IV). Cette étape finale inclut la conception des masques, le développement des procédés, de lithographie et de gravure essentiellement, et l'obtention de pixels complets à un nanofil unique.

CHAPITRE I. Les nanofils piézoélectriques : cas du ZnO

L'oxyde de zinc est un composé II-VI dont l'ionicté est à la frontière entre un semiconducteur covalent et ionique. Il présente donc des propriétés diélectriques, semi-conductrices et piézoélectriques qui font de lui un candidat pour les applications en électronique, en optique et en mécanique.

Dans la nature, on trouve le ZnO sous forme de minéral appelé zincite ($\text{Zn}, \text{Mn}^{2+}$)O et qui comporte d'autres éléments comme le manganèse. Pour la recherche et les applications, il est synthétisé de manière artificielle [16].

Un grand intérêt est porté à ce matériau grâce à la possibilité de faire croître des couches épitaxiées, des puits quantiques, des nanofils, des boîtes quantiques dans l'espoir de pouvoir développer :

- un matériau capable d'absorber dans l'UV pour l'optoélectronique
- un matériau pour l'électronique qui soit transparent dans le spectre visible
- un oxyde transparent conducteur

De nombreux articles de revue sont disponibles faisant référence aux applications de ce matériau dans différents domaines d'application tels que les capteurs de gaz ([4],[17]) , les cellules solaires ([9], [18], [19]), l'optoélectronique ([5],[20]), les biocapteurs [21], ou encore les nanogénérateurs piézoélectriques [22].

Le ZnO possède trois avantages principaux par rapport à d'autres nanomatériaux unidimensionnels (1D). Premièrement, il montre des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques, qui forment la base du couplage exploité dans les applications de transduction électromécanique. Deuxièmement, le ZnO est relativement bio-sûr et biocompatible, et il peut donc être envisagé pour les applications biomédicales. Troisièmement, le ZnO est stable dans de nombreuses configurations de nanostructures telles que les nanofils (NFs), les nanorubans, nanotubes, nanoanneaux, nanospirales, nano ressorts ou nano hélices (Fig.2).

En outre, la synthèse de ces structures est, par des voies bottom-up, relativement aisée par rapport à d'autres matériaux (notamment le GaN) et de grandes quantités peuvent être produites, ce qui permet d'envisager une baisse substantielle des coûts de production des dispositifs à base de ce matériau.

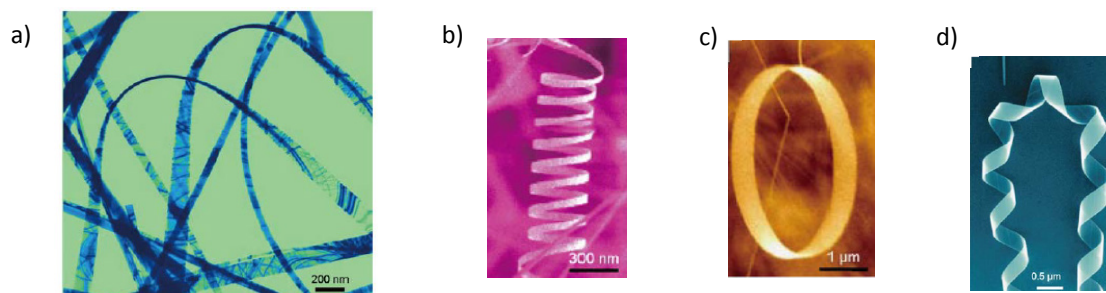


Fig.2 Exemples de nanostructures pouvant être créées avec le ZnO : a) Nanobelts, b) Nanospirale, c) Nanoanneau et d) Nanohélice [9].

1. Propriétés structurales du ZnO

1.1 Structure cristalline

Le ZnO se présente sous trois formes cristallographiques différentes : wurtzite, zinc blende et rocksalt. Sous conditions normales de température et pression, la phase thermodynamiquement stable est la structure wurtzite, c'est pourquoi par la suite nous allons nous focaliser sur les propriétés de celle-ci.

La figure 3 montre une représentation de la structure wurtzite du ZnO (Fig. 3a), ainsi que les plans cristallins les plus communs et la notation à 4 indices de Miller qui permet de rendre compte de l'équivalence des plans atomiques dans la structure hexagonale (Fig. 3b).

La structure wurtzite a une maille hexagonale présentant deux paramètres de maille différents a et c (définies sur la figure 3), dont le rapport, dans le cas d'une structure wurtzite idéale, est $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$. La structure est composée de deux réseaux hexagonaux compacts (hcp) qui s'interpénètrent, chacun correspondant à un type d'atomes, ces 2 réseaux étant espacés entre eux d'une distance $u=3/8=0.375$. Ce paramètre interne u est défini comme la distance de liaison entre anion et cation parallèlement à l'axe c (ou encore la distance entre les plus proches voisins) divisée par le paramètre de maille c . Dans les structures réelles, le rapport c/a et la valeur de u peuvent différer légèrement de la structure idéale.

Cette maille est constituée de tétraèdres formés par des ions Zn^{2+} ou O^{2-} , et c'est de cette coordination tétraédrique que résulte la structure non-centrosymétrique du ZnO, c'est-à-dire l'absence d'un plan d'inversion perpendiculaire à l'axe c qui lui confère des propriétés piézoélectriques. Les surfaces ont soit une polarité Zn désignée par un plan (0001) ou (0001)A, soit une polarité O désignée par un plan (000 $\bar{1}$) ou (000 $\bar{1}$)B. En fait les composés non-centrosymétriques présentent un intérêt particulier parce que leurs propriétés comme la piézoélectricité, la ferroélectricité, ou encore leur comportement non linéaire de second ordre dépendent de leur symétrie. Ces propriétés sont exploités dans de nombreuses applications [23].

Dans le cas de la structure wurtzite la direction [0001], ou $c+$, est définie par convention selon le vecteur qui relie un atome de zinc à un atome d'oxygène sur les liaisons tétraédriques alignées le long de l'axe c . La direction [000-1], ou $-c$, lui est opposée. Ces deux directions sont souvent désignées par polarité zinc ou polarité oxygène respectivement. Dans le cas hypothétique où les plans se termineraient de sorte à n'avoir qu'une seule liaison pendante, et qu'il n'y ait pas de reconstruction de surface, les surfaces [0001] et [000-1] se termineraient respectivement par des atomes de zinc et d'oxygène, d'où l'appellation. On comprend bien que ces deux surfaces ne sont pas équivalentes. Il est important aussi de remarquer que les barycentres des charges positives et négatives des plans réticulaires ne se recouvrent pas totalement, ce qui a comme effet de produire un dipôle électrique suivant la direction de l'axe c , donnant naissance ainsi à une polarisation spontanée interne dans la structure wurtzite.

Pour le ZnO, les paramètres de maille mesurés expérimentalement varient pour le paramètre « a » dans l'intervalle **3.2475-3.2501 Å** et pour le paramètre « c » dans l'intervalle **5.2042-5.2075 Å** [24]. C'est grâce au paramètre « a » que l'on peut définir le plan de base c qui est le plan perpendiculaire à l'axe c .

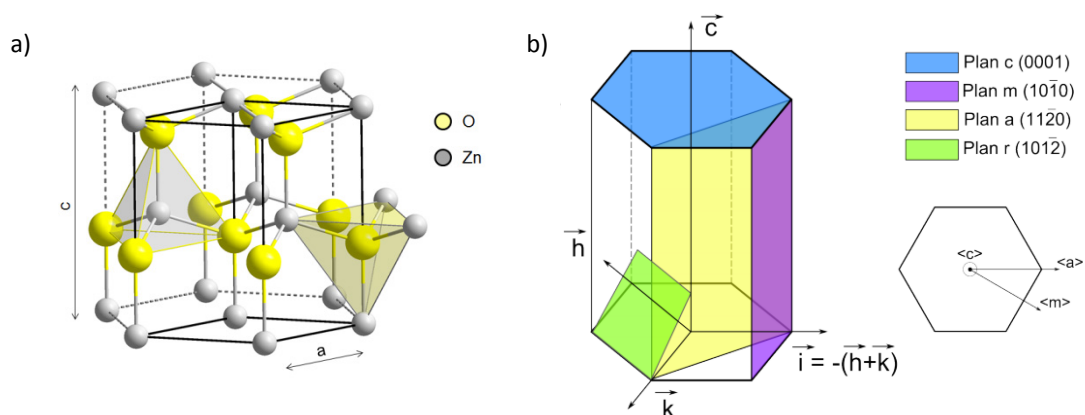


Fig.3 Représentation schématique de : a) la phase wurtzite du ZnO montrant les paramètres de maille a et c ; et b) les différentes familles de plans cristallins les plus souvent rencontrées dans le cas du ZnO.

Le tableau 1 montre les mesures des paramètres cristallins de la structure wurtzite du ZnO référencées dans la littérature.

Structure Wurtzite du ZnO					
a (Å)	c (Å)	c/a	u	Technique de Mesure	Réf.
		1.633	0.375		Idéal
3.2496	5.2041	1.6018	0.3819	XRD	[25]
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	XRD	[26]
3.286	5.241	1.595	0.383	ab initio quantum chemistry methods	[27]
3.2498	5.2066	1.6021		EDXD	[28]
3.2475	5.2075	1.6035		XRD	[29]
3.2497	5.206	1.602		XRD	[30]
		1.593	0.3856	ab initio quantum chemistry methods	[31]
		1.600	0.383	ab initio quantum chemistry methods	[32]

Tableau 1. Paramètres cristallins de la maille du ZnO mesurés par différentes méthodes [24].

1.2 Techniques de caractérisation structurale

Dans cette sous-section, nous allons décrire des techniques de caractérisation structurale classiques souvent utilisées pour caractériser les matériaux tel que le ZnO et plus particulièrement celles qui ont été mises en œuvre au cours de cette thèse.

1.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB).

L'imagerie par MEB a été un moyen de caractérisation morphologique des nanofils synthétisés pendant cette thèse. Cette technique est basée sur l'interaction électron-matière avec la détection des électrons secondaires arrachés au matériau sous l'impact d'un fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Globalement la zone d'arrêt des électrons définit une poire d'interaction dont la hauteur est du même ordre que sa largeur. Sa taille varie avec le type d'élément contenus dans la cible : plus l'élément est lourd et plus il possède une forte capacité d'arrêt. La figure 4 schématise l'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière (Fig. 4a), (poire d'interaction).

Le MEB permet d'obtenir des images avec un grand pouvoir séparateur (résolution spatiale latérale) souvent inférieur à 5nm et une grande profondeur de champ. Il utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : électrons Auger, électrons secondaires, l'émergence d'électrons rétrodiffusés, l'absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission des photons X. Chacune de ces interactions peut être significative soit de la topographie soit de la composition chimique de la surface.

Les électrons Auger résultent d'une excitation d'un niveau atomique suivie d'une désexcitation non radiative mais électronique. Leur énergie, donnée par l'écart des niveaux mis en cause, est assez faible et de fait, ils sont rapidement absorbés.

Les électrons secondaires sont émis pratiquement tout le long de la trajectoire des électrons primaires, mais compte tenu de leur faible énergie (centrée sur 50 eV), il n'y a que ceux émis près de la surface qui arrivent à sortir du matériau. Ce type d'électrons sont issus de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons orbitaux, en particulier les électrons de valence, et ils donnent des informations sur la topographie de surface.

Les électrons rétrodiffusés possèdent une haute énergie car ils résultent d'une interaction vers l'arrière lorsque l'électron primaire passe très près du noyau (interaction élastique ou quasi élastique avec les atomes de l'échantillon). Ils proviennent d'une profondeur plus importante de la cible et par conséquent d'une zone très élargie. L'intensité du signal est fortement reliée au numéro atomique (Z) de l'atome, ainsi les images peuvent fournir des informations sur la distribution des différents éléments de l'échantillon.

Les rayons X sont émis lorsque le faisceau d'électrons éjecte un électron des couches profondes de la cible, ainsi un électron des couches supérieures vient remplir cette lacune et perd donc de l'énergie. La désexcitation se produit avec émission de rayons X.

Du point de vue du fonctionnement, l'instrument génère un faisceau quasi parallèle, très fin, d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 KV, et permet de le focaliser sur une zone que ce faisceau va ensuite balayer progressivement. Des détecteurs appropriés comme détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés), combinés avec des détecteurs de photons permettent de recueillir des combinaisons de signaux lors d'un balayage de la surface et d'en extraire par reconstruction des images significatives [33].

Un MEB est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans l'enceinte, et de détecteurs pour analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre, l'équipement doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

Dans le cadre de cette thèse et des observations MEB effectuées, nous avons utilisé un équipement MEB ZEISS Ultra plus (Fig. 4b). Nous avons utilisé en particulier 2 types de détecteurs :

- SE2 : Détecteur d'électrons secondaires pour effectuer des analyses de topographie.
- In-Lens: Détection d'électrons rétrodiffusés. Le rendement augmente avec le nombre atomique des espèces chimiques. Une zone riche en un élément lourd apparaîtra plus claire qu'une zone contenant un élément léger, ce qui peut renseigner qualitativement sur les variations de composition chimique.

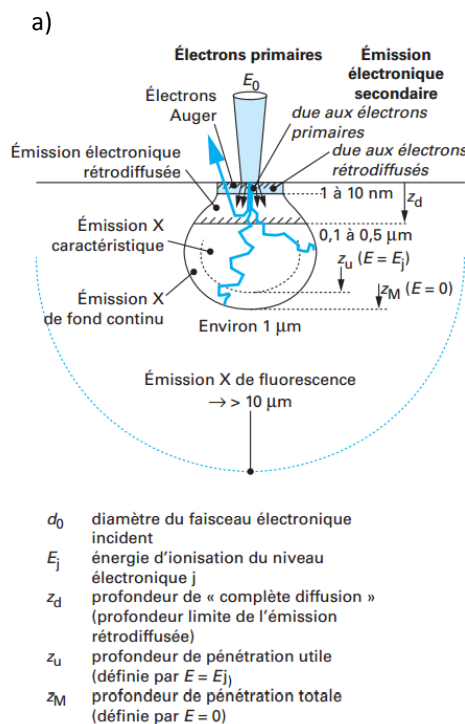


Fig.4 a) Représentation des zones d'interaction entre le faisceau incident et la matière [33], souvent appelée poire d'interaction. On distingue les électrons Auger dont l'énergie est très faible ; les électrons secondaires issus d'une interaction inélastique avec l'échantillon (énergie de l'ordre de 50 eV) ; les électrons rétrodiffusés avec une énergie proche de celle du faisceau d'électrons primaires car interaction élastique ou quasi élastique avec la cible, et les rayons X émis lorsque le faisceau d'électrons éjecte un électron des couches profondes, ainsi un électron des couches supérieures vient remplir cette lacune et perd de l'énergie sous forme d'émission de rayons X. b) Photographie du MEB ZEISS Ultra plus utilisé pour les analyses de cette thèse.

1.2.2 La spectroscopie par photoluminescence (PL).

La photoluminescence continue est une technique de spectroscopie standard pour caractériser les propriétés optiques des semi-conducteurs, un des avantages étant qu'il s'agit d'une technique non destructive.

Elle consiste à créer des porteurs de charges dans le semiconducteur à l'aide d'une source d'excitation intense et continue généralement un laser dont les photons possèdent une énergie supérieure à la bande interdite du semiconducteur (procédé connu sous le nom de photo-excitation), et puis à collecter et à analyser la lumière émise lors de la recombinaison des porteurs. L'énergie de transition est reliée à la différence entre les niveaux d'énergie impliquée dans la transition.

Cette technique est très sensible à la présence d'impuretés et de défauts dans les semi-conducteurs. Par exemple, en analysant les spectres PL on peut identifier les différents types d'impuretés présentes dans l'échantillon, car chaque impureté produit une ligne spectrale qui lui est propre et constitue, en quelque sorte, sa signature spectrale. La PL permet aussi d'étudier les processus de recombinaison des porteurs dans un matériau donné car le signal de PL dépend des temps de vie des différents processus de relaxation. L'évolution des spectres de PL avec l'intensité d'excitation et la température est directement reliée aux processus qui dominent la recombinaison. En effet, quand la recombinaison est essentiellement radiative, l'intensité de la PL varie linéairement avec l'intensité d'excitation et de façon monotone avec la température.

Le banc optique utilisé au cours de cette thèse pour la caractérisation des nanofils de ZnO appartient à l'institut de nanoscience et cryogénie (INAC) du CEA. Il comprend un laser Ar à 244nm comme source d'excitation et un monochromateur équipé d'un réseau de 600 ou 1800 traits/mm. Les échantillons étaient placés dans un cryostat à 10K pour réaliser ces mesures.

1.2.3 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation de matériaux qui a l'avantage d'être non destructive. On utilise une source de rayons X car la longueur d'onde de ce rayonnement est de l'ordre de grandeur des distance interatomiques (quelques Å).

Dans cette méthode, l'échantillon est éclairé par un faisceau monochromatique de rayons X sous un certain angle par rapport à la surface de l'échantillon. Les rayons diffusés génèrent des interférences constructives ou destructives des ondes sphériques résultant de l'interaction de l'onde plane incidente avec les atomes. Suivant la direction de l'espace que l'on sonde, l'intensité de photons X va être plus ou moins importante : c'est le phénomène de diffraction de rayons X.

La direction du faisceau diffracté peut être déduite par analogie à la réflexion en considérant une famille de plans interréticulaires (Fig. 5a) désignés par les indices de Miller (h,k,l). En effet, pour qu'il y ait des interférences constructives ou destructives, il faut que la différence de marche δ entre deux centres diffusants, situés sur deux plans consécutifs, soit un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident λ .

Il vient, par simple trigonométrie :

$$\delta = 2d_{h,k,l} \cdot \sin\theta = \lambda \quad \text{équation 1}$$

D'où :

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d_{h,k,l}} \quad \text{équation 2}$$

Avec :

- $d_{h,k,l}$, la distance entre les plans interréticulaires (h,k,l) du réseau cristallin
- θ , l'angle incident des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon (angle de Bragg)
- λ , la longueur d'onde du faisceau incident

Cette condition dépend de la distance entre les plans interréticulaires du réseau cristallin. Ainsi, chaque famille de plans de distance $d_{h,k,l}$ est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence unique.

L'équation 1 est connue sous le nom de loi de Bragg, qui indique que tout se passe comme s'il y avait une réflexion de l'onde sur la famille de plans réticulaires. Ce n'est pourtant pas une réflexion au sens habituel car elle n'a lieu que pour certaines directions discrètes. On dit qu'il y a des réflexions sélectives ou réflexions de Bragg.

La mesure peut s'effectuer avec différentes configurations géométriques suivant l'information que l'on souhaite obtenir (Fig. 5b). Les données sur lesquelles on peut être renseigné sont la structure et l'orientation cristallographique des matériaux par exemple. Dans le cas des couches minces, on peut en déduire les paramètres de maille, le désaccord de maille, l'orientation cristalline ou encore la taille de cristallite moyenne.

L'équipement utilisé pour l'analyse de la structure cristalline des échantillons est un Empyrean/PANalytical, en utilisant la raie du cuivre K_α dans une configuration θ - 2θ . Les analyses de texturation ont été effectuées avec l'équipement Xpert/PANalytical.

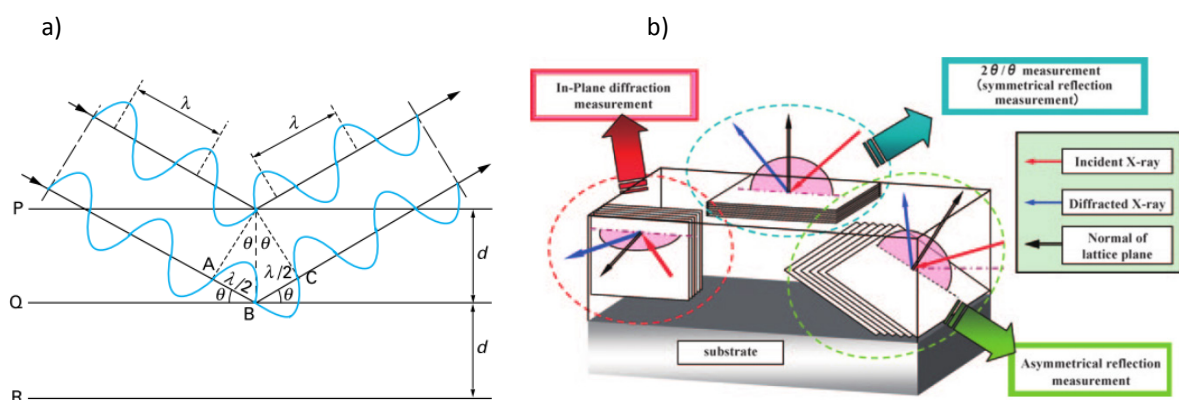


Fig.5 a) Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion [34]. b) Schéma des différentes configurations géométriques utilisées dans les cas des analyses des couches minces [35].

1.2.4 Conclusion

Le ZnO est donc un matériau dont les propriétés structurales particulières lui confèrent des avantages pour certaines applications. En effet, la disposition de la maille élémentaire de la structure wurtzite du ZnO, qui est composée par une structure atomique en forme de tétraèdre (structure non-centrosymétrique), lui confère des propriétés intéressantes pour la transduction dans les applications capteurs, notamment la piézoélectricité.

Après avoir passé en revue ces propriétés, ainsi que les techniques de caractérisation structurale utilisées dans le cadre de cette thèse, intéressons-nous maintenant aux propriétés électromécaniques du ZnO, qui sont fortement liées aux caractéristiques structurales.

2. Propriétés électromécaniques du ZnO

2.1 Propriétés électroniques et semi-conductrices

Le ZnO possède aussi des propriétés semi-conductrices. C'est notamment un matériau semiconducteur à grand gap $E_g = E_c - E_v \approx 3.3 \text{ eV}$ à 300K [24]. Cette valeur représente l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction du cristal. Il s'agit aussi d'un semiconducteur à gap direct, avec des propriétés optiques très similaires à celles du GaN. La valeur du gap évolue avec la température. Lorsque la température descend, la structure cristalline rétrécit, ce qui a pour conséquence d'accroître la valeur du gap. La loi empirique de Varshni donne une bonne approximation de la valeur du gap en fonction de la température :

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad \text{équation 3}$$

Avec $\alpha = 5.5 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$ et $\beta = -900 \text{ K}$ les coefficients de température pour le ZnO. Cette expression est valable pour des températures comprises entre 0 et 300K.

L'oxyde de zinc en structure wurtzite est un matériau semiconducteur de type n du fait d'un léger déséquilibre stœchiométrique dû principalement à la présence de défauts intrinsèques dans la maille cristalline. En effet, les lacunes d'oxygène (V_O) et le zinc interstitiel (Zn_i) induisent des niveaux d'énergie donneurs et accepteurs dans la bande interdite. La figure 6a montre un diagramme de bandes des niveaux d'énergies introduits par ces défauts en adoptant la notation de Kröger Vink : i pour interstitiel, V pour lacune ; la charge électrique relative à l'espèce est indiquée en exposant : $\cdot\cdot$, \cdot , \times , $'$ et $''$ qui représentent respectivement deux charges positives, une charge positive, une charge nulle, une charge négative et deux charges négatives. La figure 6b est une comparaison des bandes de valence et de conduction pour différents matériaux dont le ZnO et le GaN.

En fait, la concentration d'électrons libres n du ZnO non intentionnellement dopé est directement liée aux méthodes et conditions de croissance. Par exemple la concentration résiduelle minimale observée dans la littérature est de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} [36] pour des couche synthétisées par épitaxie par jet moléculaire, alors que des valeurs de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} sont rencontrées plus souvent. Ces valeurs de dopage non intentionnel seraient dues aux impuretés se trouvant dans les matériaux sources, comme l'hydrogène, ce dernier étant utilisé dans la plupart des méthodes de synthèse.

Le dopage extrinsèque, ou intentionnel, se fait en ajoutant des espèces qui vont prendre la place d'un atome en particulier, dans notre cas Zn ou O. D'un côté, le dopage de type n est obtenu en substituant les atomes de Zn par un élément du groupe III tels que Al, Ga ou In, et les atomes d'O par les éléments du groupe VII, comme Cl ou I.

D'un autre côté, le dopage de type p est plus difficile à obtenir. Il s'agit en fait d'une des principales limitations de l'utilisation du ZnO pour les applications optoélectroniques. Un des problèmes rencontrés est la compensation par les défauts intrinsèques. Un autre problème évoqué est la faible solubilité des dopants dans le matériau hôte. Les accepteurs connus du ZnO sont les éléments du groupe I (Li, Na et K), Cu, Ag, mais aussi les éléments du groupe V (N, P et As) [24].

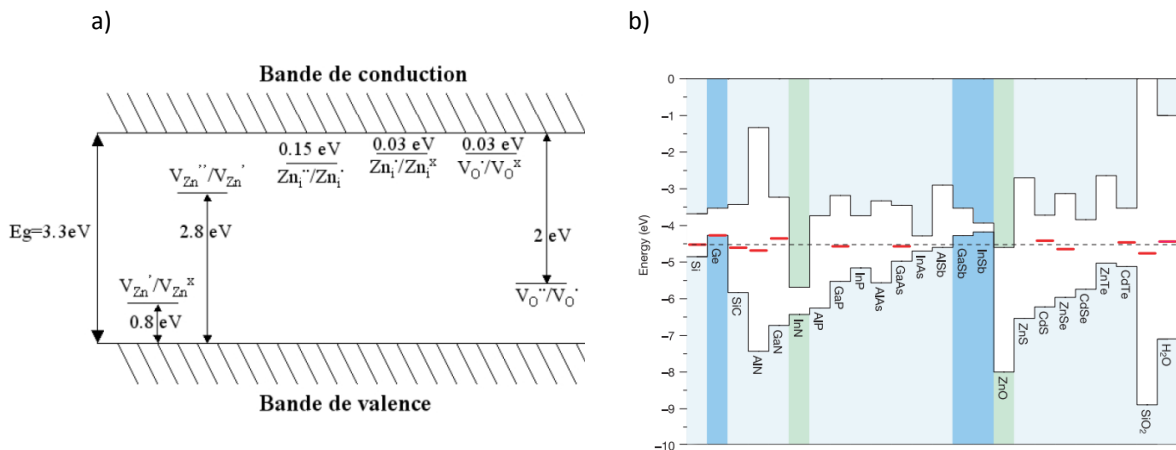


Fig.6 a) Diagramme de bandes du ZnO montrant les niveaux d'énergies introduits par les défauts intrinsèques, d'après [37], et b) comparaison des bandes de valence et de conduction pour différents matériaux, d'après [38]. La ligne en pointillés indique le niveau de l'hydrogène moyen, les lignes en rouge indiquent la position des niveaux par rapport au maximum de la bande de valence pour chaque matériau (calculé par approximation de densité locale). Les matériaux pour lesquels l'hydrogène agit comme un donneur (accepteur) sont marqués en vert (bleu).

Un autre paramètre caractéristique des semi-conducteurs est la mobilité. La valeur de la mobilité électrique caractérise la vitesse à laquelle les électrons (ou les trous) se déplacent à travers un métal ou un

semiconducteur sous l'influence d'un champ électrique. A des faibles valeurs du champ électrique, la vitesse de dérive est proportionnelle à la mobilité des électrons (μ_n) et au champ électrique :

$$\vec{v}_e = \mu_n \cdot \vec{E} \quad \text{équation 4}$$

Des mesures de la mobilité électrique par effet Hall ont été principalement rapportées pour le matériau massif (bulk). Cette grandeur dépend de la température: à basse température elle est limitée par les collisions avec les impuretés ionisées. Lorsque la température augmente, la mobilité passe par un maximum de $2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (entre 50 K et 100 K) avant de descendre jusqu'à atteindre des valeurs de $400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (entre 200 K et 300 K) à cause des diffusions et interactions avec les phonons optiques et acoustiques [16]. Des valeurs de l'ordre de $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été rapportées pour la mobilité des trous.

Ainsi, le ZnO peut se comporter comme un conducteur, un semiconducteur ou un isolant, et il peut donc présenter des propriétés conductrices ou résistives intéressantes, qui dépendent principalement des procédés d'élaboration. La résistivité électrique ρ est une grandeur physique fondamentale dans la plupart des domaines d'application visés. Par exemple, dans les dispositifs électroniques, une faible valeur de résistivité est généralement préférée pour faciliter le transport du courant. Pour les applications de transduction électromécanique on préférera des valeurs plus élevées pour éviter un effet d'écrantage par les électrons libres d'un champ électrique induit par l'effet piézoélectrique (cf. chapitre II).

Les valeurs de résistivité des nanofils en ZnO couvrent une gamme assez large, allant de 10^{-3} à $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ [39]. Ceci est notamment lié aux paramètres de croissance des nanofils, aux méthodes de mesure, aux résistances de contact et aux conditions de mesure. Les couches épaisses ont une valeur élevée ($\rho \approx 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$), alors que pour les couches minces les valeurs s'étalent sur plusieurs ordre de grandeur : $\rho \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ à $\rho \approx 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Il est possible de relier la valeur de la résistivité ρ (ou de la conductivité σ) aux propriétés semi-conductrices du matériau, suivant le type de semiconducteur :

Semiconducteur de type n :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q \cdot \mu_n \cdot n \quad \text{équation 5}$$

Semiconducteur de type p :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q \cdot \mu_p \cdot p \quad \text{équation 6}$$

Où μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous, et n et p sont les concentrations d'électrons et trous, respectivement.

Le vecteur densité de courant est lié à la mobilité par :

$$\vec{J} = q \cdot \mu_n \cdot n \cdot \vec{E} \quad \text{équation 7}$$

Avec q la charge la charge élémentaire $1,602 \times 10^{-19} \text{C}$.

Le ZnO sous sa forme intrinsèque est considéré comme un matériau diélectrique. Un matériau diélectrique ne possède pas de charges libres, pouvant se déplacer à l'intérieur du matériau (cas du ZnO très peu dopé). De manière générale, un milieu diélectrique homogène (isotrope) est caractérisé par sa permittivité diélectrique κ . La permittivité caractérise la réponse du milieu à un champ électrique, réponse qui se traduit par une polarisation induite. Quand on parle de milieux diélectriques non homogènes, c'est-à-dire des milieux anisotropes, on utilise une matrice 3×3 [κ], qui reflète la symétrie du cristal. Dans le cas du ZnO et du GaN, cette matrice est de la forme suivante :

$$\kappa = \begin{pmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{pmatrix} \quad \text{équation 8}$$

Avec κ_{11} et κ_{33} les permittivités dans le plan de base c et orthogonalement à celui-ci

Le Tableau 2 récapitule les propriétés évoquées jusqu'ici:

ZnO	
Phase cristalline	Wurtzite
Gap E_g [eV] à 4,2K	3,437 [40]
Mobilité électrique μ_e/μ_h [$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$] (T comprise entre 200 et 300 K)	200-400/3-50 [16]
Résistivité ρ [$\Omega.\text{cm}$]:	
Matériau massif (bulk)	10^4
Couche épaisse	10^4
Nanofils	$10^{-3} - 10^5$ [39]
Permittivité relative κ_{ij}/κ_0	$\kappa_{11} = 8,49$ [40]
	$\kappa_{33} = 7,40$ [40]

Tableau 2. Récapitulatif des propriétés électroniques et semi-conductrices du ZnO.

2.2 Propriétés mécaniques

Un solide soumis à des forces extérieures est le siège de tensions internes et externes causées par les forces des molécules les unes sur les autres, induisant un état de contraintes qui tend à rendre le solide à son état de départ. Cet état de contraintes est décrit par le tenseur de contraintes, et la déformation induite sur le solide est décrite par le tenseur de déformation. Dans la mécanique des milieux continus anisotropes, la situation se complexifie un peu, car les propriétés du matériau ne sont pas les mêmes selon les directions et plans cristallographiques. Il est donc tout à fait envisageable qu'un état de contrainte puisse donner lieu à n'importe quel type de déformation. Par exemple, une contrainte générée par une force longitudinale peut conduire, en plus d'une déformation latérale et longitudinale, à une déformation transversale. La loi qui relie le tenseur de contraintes et le tenseur de déformation est la loi généralisée de Hooke :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{équation 9}$$

Les coefficients c_{ijkl} sont les coefficients du tenseur des rigidités (ou tenseur des constantes élastiques) du matériau et ont les mêmes unités que σ_{ij} [N/m^2]. La relation inverse est donnée par :

$$\varepsilon_{kl} = s_{ijkl} \sigma_{ij} \quad \text{équation 10}$$

Les coefficients s_{ijkl} sont les composantes du tenseur de souplesses élastiques [m^2/N], et ε_{kl} est adimensionnel.

En fait, c_{ijkl} et s_{ijkl} sont des tenseurs symétriques d'ordre 4, et ils comportent théoriquement 21 coefficients indépendants dans le cas le plus général. Certaines symétries du cristal permettent de simplifier la notation du tenseur de souplesses, qui vérifie alors la relation suivante:

$$c_{ijkl} = c_{ijlk} = c_{jikl} = c_{jilk} \quad \text{équation 11}$$

Cette symétrie permet de faire l'équivalence suivante :

$$c_{ijkl} = C_{\alpha\beta} \quad \text{équation 12}$$

α prend la valeur 1, 2 et 3 lorsque le couple d'indices ij prend la valeur 11, 22 et 33 respectivement ; et 4, 5 et 6 pour 23, 31 et 12 avec leurs permutations. Il en est de même pour l'indice β en relation avec le couple kl . C'est ce qu'on appelle la notation de Voigt qui réduit le nombre d'indices utilisés pour décrire un tenseur symétrique.

Le même principe de symétrie donne lieu aux relations suivantes pour les coefficients s_{ijkl} :

$$s_{\alpha\beta} = s_{ijkl} \quad \text{quand } i = j \text{ et } k = l \quad \text{équation 13}$$

$$S_{\alpha\beta} = 2s_{ijkl} \quad \text{quand } i \neq j \text{ ou } k \neq l \quad \text{équation 14}$$

$$S_{\alpha\beta} = 4s_{ijkl} \quad \text{quand } i \neq j \text{ et } k \neq l \quad \text{équation 15}$$

Dans le cas de la structure wurtzite (hexagonale), les tenseurs élastiques ne comportent que cinq coefficients indépendants : C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} et C_{44} . Il est donc possible d'écrire la loi générale de Hooke sous la notation de Voigt, comme il suit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad \text{équation 16}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \quad \text{équation 17}$$

Dans le cas de la phase wurtzite, les constantes élastiques C_{11} et C_{33} correspondent aux modes longitudinaux suivant les directions [1000] et [0001], respectivement.

Le module élasticité isostatique B (ou encore module de compression) permet d'approximer les constantes élastiques anisotropes à des constantes isotropes [41]:

$$B = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad \text{équation 18}$$

Les constantes élastiques peuvent alors être approximées par les coefficients qu'aurait un matériau isotrope, à savoir un module de Young E, le coefficient de Poisson ν et le module de cisaillement G :

$$E = 3B(1 - 2\nu) \quad \text{équation 19}$$

$$\nu = \frac{C_{13}}{(C_{11} + C_{12})} \quad \text{équation 20}$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad \text{équation 21}$$

Le Tableau 3 récapitule les valeurs des coefficients élastiques du ZnO :

ZnO		
Phase	Wurtzite	
	<i>Matériau massif - Expérimental</i> [42]	<i>Théorie</i> [43]
Coefficients de raideur C_{ij} [GPa]	$C_{11} = 207\text{-}209$	$C_{11} = 231$
	$C_{12} = 111$	$C_{12} = 111$
	$C_{13} = 101\text{-}106$	$C_{13} = 104$
	$C_{33} = 209\text{-}221$	$C_{33} = 183$
	$C_{44} = 44.1\text{-}46.1$	$C_{44} = 72$
	$C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2 = 44.5\text{-}44.6$	$C_{66} = 60$

Tableau 3. Valeurs expérimentales et théoriques des coefficients de la matrice de rigidité du ZnO (phase wurtzite).

Un matériau nanoscopique peut comporter une densité plus faible de défauts, et donc il est souvent observé qu'à l'échelle nanoscopique ces matériaux présentent des meilleures propriétés mécaniques. Bien que les mesures mécaniques sur des nanostructures soient difficiles à mettre en œuvre (et la dispersion très grande en

conséquence), le tableau 4 réunit des valeurs de E publiées pour différents matériaux sous leur forme unidimensionnelle et sous forme massive.

Matériau	Méthode	Réf.	Module de Young [0001]/Module de Flexion [GPa]	Module de Young du matériau massif [GPa]
Nanotubes de carbone multi feuillet	Résonance	[44]	100-1000	1060 (graphite parallèle au plan basal)
Nanofils en SiO ₂ amorphe	Résonance	[45]	47	72 (fibres de SiO ₂ fondues)
Nanofils en Si[111]	Flexion	[46]	160-180	180
Nanofils en ZnO (wurtzite)	Résonance	[47]	135-221	140
Nanofils en ZnO (wurtzite)	Chargement axial	[48]	135-170 (tension) 130-210 (flexion)	140
Nanofils en ZnO (wurtzite)	AFM - chargement latéral	[49]	133	140
Nanofils en ZnO (wurtzite)	Nano-manipulation sous MEB	[50]	97	140

Tableau 4. Valeurs expérimentales des modules élastiques de nanostructures unidimensionnelles.

Les deux premiers cas qui concernent l'étude de nanofils en ZnO ([47],[48]) montrent une dispersion importante, qui s'explique par la dépendance des valeurs du module de Young (ou de flexion) en fonction du diamètre des nanofils. L'étendue des diamètres des nanofils est comprise entre 17 et 550 nm, et entre 20 et 80 nm, pour le premier et le deuxième cas, respectivement.

En revanche, les auteurs des deux dernières études ([49], [50]) ne trouvent pas de correspondance entre le diamètre des nanofils et leurs valeurs de contrainte à la rupture, et trouvent même des valeurs inférieures à celle du matériau massif.

On peut naturellement penser que la mise en place de tests à cette échelle est non triviale, et qu'alors la nature de celui-ci peut induire une dispersion des valeurs.

2.3 Piézoélectricité

Il existe un total de 32 classes cristallines qui sont divisés en sept systèmes cristallins : triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal ou quadratique, trigonal, hexagonal et cubique. Parmi ces 32 classes cristallines, seulement 20 ont des propriétés piézoélectriques, dont 10 sont polaires et possèdent une polarisation spontanée sans qu'aucune contrainte ne leur soit appliquée. Cette polarisation spontanée trouve son origine dans un moment dipolaire électrique associé à leur maille élémentaire, et dans ce cas, la polarisation totale du matériau est la somme de la polarisation piézoélectrique et de la polarisation spontanée. Les 10 autres classes sont non polaires, et leur polarisation apparaît seulement lorsqu'une contrainte mécanique leur est appliquée. Par la suite nous allons donner une explication des propriétés physiques des matériaux diélectriques et des matériaux piézoélectriques.

Un matériau diélectrique est un matériau qui ne possède pas de charges libres. Cependant, lorsque un champ électrique lui est appliqué, des dipôles électriques sont créés grâce à l'interaction du champ électrique et la structure diélectrique du matériau. De manière simple, un dipôle électrique est un couple de deux charges de signe opposé séparées d'une distance « d » non nulle quelconque. Le moment dipolaire est un vecteur dont le sens va de la charge négative vers la charge positive. Lorsqu'un champ électrique E_a est appliqué, le matériau est polarisé et les moments dipolaires s'orientent en direction opposée à ce champ. Or lorsqu'un diélectrique est placé entre deux électrodes chargées (plaques), la polarisation du milieu produit un champ électrique E_p

opposé au champ des charges des plaques et le champ électrique effectif est : $E_e = E_a - E_p$. C'est la permittivité κ la principale caractéristique du diélectrique, et qui va dans ce cas refléter la réduction effective du champ électrique. Cette constante diélectrique dépend des propriétés de polarisation du matériau et est aussi reliée à ses propriétés élastiques et thermiques. Ainsi, la constante diélectrique relative $\kappa_r = \kappa/\kappa_0$ exprime de combien de fois le champ électrique effectif est réduit, pour un certain matériau diélectrique, par rapport au champ électrique existant entre deux plaques lorsqu'aucun diélectrique n'est présent entre elles (vide).

La permittivité est reliée à la susceptibilité électrique χ qui mesure la facilité avec laquelle un matériau diélectrique se polarise sous l'influence d'un champ électrique. La relation entre la susceptibilité et la permittivité électrique est donnée pour les matériaux diélectriques anisotropes par :

$$\kappa_{ij} = (\delta_{ij} + \chi_{ij})\kappa_0 \quad \text{équation 22}$$

avec $\delta_{ij} = 1$ pour $i=j$.

Une propriété importante des matériaux diélectriques est qu'il n'y a pas de dipôles électriques en absence d'un champ électrique.

La piézoélectricité est un phénomène complexe faisant écho à plusieurs domaines de la physique tels que la mécanique, l'élasticité et résistance des matériaux, la thermodynamique, l'acoustique, la propagation d'ondes, l'optique, l'électrostatique ou la cristallographie (parmi d'autres) [51]. La polarisation des matériaux piézoélectriques est un peu différente de celle des matériaux diélectriques. En fait, les matériaux piézoélectriques sont un type particulier de matériaux diélectriques anisotropes où les champs électrique et élastique sont couplés. Ils ont la particularité de se polariser électriquement lorsqu'une contrainte leur est appliquée. A l'état d'équilibre et hors contrainte, les centres de gravité des charges positives et négatives de chaque molécule coïncident, ce qui résulte en un équilibre électrique. Lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée sur un matériau piézoélectrique, la séparation des centres de gravité des charges entraîne la formation de dipôles à l'intérieur de la matière (Fig. 7). En s'annulant, ces dipôles, qui sont en regard les uns par rapport aux autres, créent une distribution de charges liées aux surfaces du matériau, produisant une polarisation au niveau macroscopique. Ceci entraîne une variation de potentiel dont la direction dépend des propriétés du matériau. Il s'agit du potentiel piézoélectrique, ou du piézopotential.

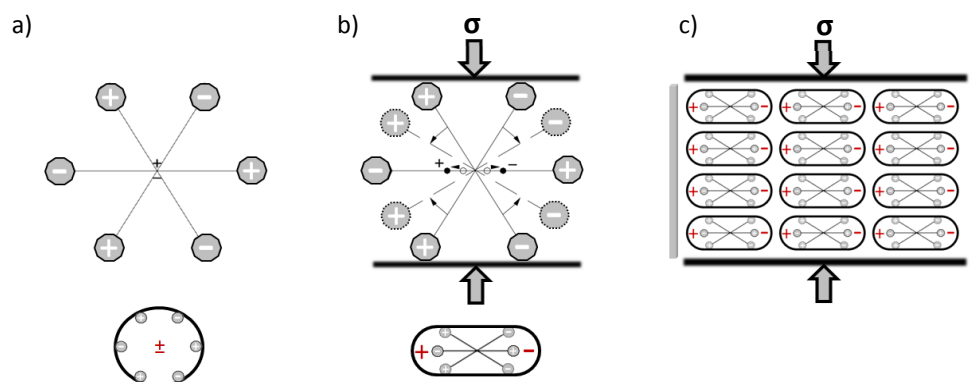


Fig.7 Schéma explicatif, au niveau moléculaire, de l'effet piézoélectrique : a) molécule non perturbée, b) molécule soumise à une contrainte extérieure et c) polarisation induite sur les surfaces du matériau.

Supposons que le matériau soit court-circuité à travers deux électrodes se trouvant en contact avec deux de ses faces par le biais d'un galvanomètre. Si on applique une contrainte, une charge liée apparaît dans les surfaces du cristal en contact avec les électrodes. Cette polarisation génère un champ électrique qui crée un flux de charges libres se trouvant dans le conducteur. Suivant leur signe, ces charges vont se déplacer vers les surfaces du matériau où la charge liée, générée par la polarisation du matériau, est du signe opposé. Ce flux de charges se maintiendra jusqu'à la neutralisation de la polarisation par les charges libres. Lorsque la contrainte

sur le matériau ne sera plus appliquée, la polarisation va disparaître et le flux de charge libres s'inversera pour retrouver les conditions initiales avant application de la contrainte. Entre temps, le galvanomètre aura affiché deux pics de courant de signe opposé [51] (Fig. 8).

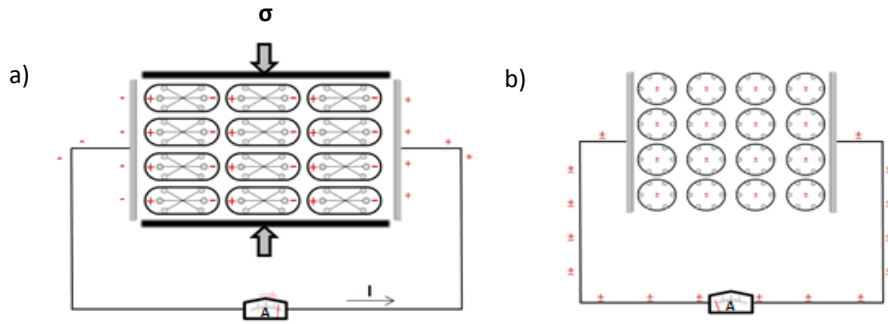


Fig.8 Phénomène piézoélectrique : a) neutralisation par les charges libres externes de la polarisation induite par la contrainte sur un matériau piézoélectrique, et b) absence de courant dans le matériau court-circuité dans un état non perturbé.

Comme il a été évoqué auparavant, dans le cas où les barycentres de charges positives et négatives ne coïncident pas en l'absence de contrainte, on dit que le matériau possède une polarisation intrinsèque dite « spontanée ». C'est le cas de la structure cristalline wurtzite comme expliquée précédemment. Dans ce cas, la polarisation totale du matériau est la somme de la polarisation piézoélectrique et de la spontanée.

Ainsi, la piézoélectricité est en fait décrite de manière analytique par une représentation tensorielle impliquant des relations de nature mécaniques, électriques et diélectriques :

- L'effet piézoélectrique direct décrit le moment dipolaire par unité de volume (polarisation P) créé lorsque le matériau est soumis à une contrainte. Cette polarisation, dans le cas d'une polarisation homogène, est équivalente à une charge surfacique induite. Les composantes du vecteur polarisation électrique sont données par :

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{111} & d_{112} & d_{113} & d_{121} & d_{122} & d_{123} & d_{131} & d_{132} & d_{133} \\ d_{211} & d_{212} & d_{213} & d_{221} & d_{222} & d_{223} & d_{231} & d_{232} & d_{233} \\ d_{311} & d_{312} & d_{313} & d_{321} & d_{322} & d_{323} & d_{331} & d_{332} & d_{333} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \text{équation 23}$$

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} = d_{ijk} c_{jklm} \varepsilon_{lm} = e_{ijk} \varepsilon_{jk} \quad \text{équation 24}$$

où les P_i [C/m^2] représentent les composantes du vecteur polarisation (tenseur d'ordre 1), les σ_{jk} sont les composantes du tenseur de contraintes, et les coefficients d_{ijk} [C/N] ou [m/V] sont appelés coefficients piézoélectriques. Une formulation équivalente existe avec le tenseur de déformations ε_{jk} et les coefficients piézoélectriques e_{ijk} [C/m^2].

- L'effet piézoélectrique inverse décrit la déformation induite par l'application d'un champ électrique sur le matériau.

$$\varepsilon_{jk} = d_{jki} E_i \quad \text{équation 25}$$

Avec E_i les composantes du vecteur champ électrique.

De la même façon que pour les propriétés mécaniques, il est possible d'utiliser la notation de Voigt pour la matrice de coefficients piézoélectriques, et réduire à 2 le nombre d'indices nécessaires pour décrire cette matrice, soit 18 coefficients au lieu de 27.

Dans le cas particulier de la structure wurtzite, il n'y a que 3 coefficients indépendants dans la matrice de coefficients piézoélectriques écrite sous la notation de Voigt.

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad \text{équation 26}$$

Les coefficients e_{31} , e_{33} , e_{15} et d_{31} , d_{33} , d_{15} correspondent à 3 modes d'opération : longitudinal, transversal et en cisaillement, respectivement.

Compte tenu de la nature diélectrique et piézoélectrique, la densité d'énergie interne U pour un matériau piézoélectrique de façon générale est donnée par la somme du travail mécanique et électrique. On peut écrire cette densité d'énergie U sous sa forme différentielle comme :

$$dU = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + E_m dD_m \quad \text{équation 27}$$

Avec D_m les composants du champ de déplacement électrique. Le vecteur polarisation P_i est ensuite introduit pour quantifier le degré de polarisation du matériau. Ce vecteur est relié aux vecteurs de champ électrique et champ déplacement électrique par la relation suivante :

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i ; P_i = \kappa_0 \chi_{ij} E_j \quad \text{équation 28}$$

Nous allons à présent dériver les équations constitutives d'un matériau piézoélectrique en utilisant l'énergie électrique de Gibbs $G_e = G_e(\varepsilon_{ij}, E_i)$. La fonction électrique de Gibbs correspond à un potentiel thermodynamique dans lequel les variables indépendantes sont la déformation ε_{ij} et le champ électrique E_i , et les variables dépendantes sont la contrainte et le déplacement électrique, c'est-à-dire :

$$dG_e = \left(\frac{\partial G_e}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_E d\varepsilon_{ij} + \left(\frac{\partial G_e}{\partial E_m} \right)_\varepsilon dE_m \quad \text{équation 29}$$

La forme différentielle de $G_e = U - E_i D_i$, compte tenu de l'équation 27, est :

$$dG_e = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} - D_m dE_m \quad \text{équation 30}$$

En faisant une comparaison de termes entre les équations 29 et 30 il vient :

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial G_e}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_E, \text{ et } D_m = - \left(\frac{\partial G_e}{\partial E_m} \right)_\varepsilon$$

Sachant que σ_{ij} et D_i dépendent de ε_{ij} et de E_m , la forme différentielle de la contrainte et du déplacement électrique s'écrit :

$$d\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_E d\varepsilon_{kl} + \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_m} \right)_\varepsilon dE_m \quad \text{équation 31}$$

$$dD_m = \left(\frac{\partial D_m}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_E d\varepsilon_{kl} + \left(\frac{\partial D_m}{\partial E_k} \right)_\varepsilon dE_k \quad \text{équation 32}$$

La signification des dérivées partielles est le suivant :

- $\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_E = C_{ijkl}$ est le tenseur des rigidités à champ électrique constant $E = cte$
- $\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_m} \right)_\varepsilon = - \left(\frac{\partial D_m}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_E = -e_{ijm}$ est le tenseur de coefficients piézoélectriques à $\varepsilon = cte$
- $\left(\frac{\partial D_m}{\partial E_k} \right)_\varepsilon = \kappa_{mk}$ est le tenseur de constantes diélectriques à $\varepsilon = cte$

Après intégration à dérivées partielles constantes on obtient les équations constitutives suivantes :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} - e_{ijm}E_m \text{ (effet piézoélectrique inverse) \quad \text{équation 33}}$$

$$D_m = e_{mij}\varepsilon_{ij} + \kappa_{mn}E_n \text{ (effet piézoélectrique direct) \quad \text{équation 34}}$$

ou encore sous la notation de Voigt :

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j - e_{mi}E_m \text{ \quad \text{équation 35}}$$

$$D_m = e_{mj}\varepsilon_j + \kappa_{mn}E_n \text{ \quad \text{équation 36}}$$

avec $i, j = 1 \text{ à } 6$, et $m, n = 1 \text{ à } 3$.

Il existe deux autres formulations qui sont obtenues à partir des deux précédentes en multipliant les relations par les coefficients de souplesse S_{ij} .

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j + d_{mi}E_m \text{ (effet piézoélectrique inverse) \quad \text{équation 37}}$$

$$D_m = d_{mj}\sigma_j + \kappa_{mn}E_n \text{ (effet piézoélectrique direct) \quad \text{équation 38}}$$

Ces équations constitutives pour les matériaux piézoélectriques montrent le couplage entre les grandeurs électriques et mécaniques.

Le Tableau 5 regroupe les valeurs des coefficients piézoélectriques mesurés pour une couche 2D de ZnO ainsi que les valeurs théoriques.

ZnO		
Phase	Wurtzite	
	Couche 2D-Expérimental [52]	Théorie [53]
Coefficients piézoélectriques e_{ij} [C.m ⁻²]	$e_{15} = -0.45$	$e_{15} = -0.37$
	$e_{31} = -0.51$	$e_{31} = -0.62$
	$e_{33} = 1.22$	$e_{33} = 0.96$
Polarisation spontanée [C.m ⁻²]	-0,057 – -0.047 [24]	

Tableau 5. Valeurs des coefficients piézoélectriques pour le ZnO.

Outre les coefficients piézoélectriques de ZnO, le tableau 6 donne ceux de GaN, AlN et GaAs, qui, comme ZnO, peuvent être compatibles avec les procédés technologiques de la microélectronique.

Matériau	Groupe	Phase cristalline	Paramètre de maille (Å)	Désaccord de maille par rapport au ZnO (%)	Coefficient d'expansion thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Coefficients piézoélectriques théoriques (C.m ⁻²)
ZnO	II-VI	Wurtzite	a= 3.252 c =5.213	---	$\alpha_a=2.9$ $\alpha_c=4.75$	$e_{15}= -0.37$ $e_{31}= -0.62$ $e_{33}= 0.96$
GaN	III-V	Wurtzite	a=3.189 c=5.185	1.8	$\alpha_a=5.17$ $\alpha_c=4.55$	$e_{15}= -0.33$ $e_{31}= -0.55$ $e_{33}= 1.12$
AlN	III-V	Wurtzite	a=3.112 c=4.980	4.5	$\alpha_a=5.3$ $\alpha_c=4.2$	$e_{15}= -0.48$ $e_{31}= -0.58$ $e_{33}= 1.55$
GaAs	III-V	Zinc Blende	A=5.652	42.4	$\alpha_a=6$	$e_{14}= -0.16$

Tableau 6. Propriétés piézoélectriques de ZnO, GaN, AlN et GaAs [53].

Tout comme pour les propriétés mécaniques, les propriétés piézoélectriques des nanostructures seraient améliorées à l'échelle nanoscopique [54]. Le Tableau 7 établit une comparaison du coefficient piézoélectrique d_{33} entre le matériau massif et le matériau nanoscopique pour différents matériaux, dont ZnO et GaN.

Matériau	Matériau massif (expérimental)		Echelle nanoscopique (expérimental)	
	d_{33} (10^{-12} m/V)	E (GPa)	d_{33} (10^{-12} m/V)	E (GPa)
ZnO	9.93	164	14-26.7	100
GaN	1.86	397	12.8	43.9
PZT	650	N/A	101	46.4-99.3
PVDF	-25	N/A	-38	0.39

Tableau 7. Coefficients piézoélectriques d_{33} de différents matériaux : comparaison entre matériau massif et nanomatériau [55].

On constate de manière générale que le ZnO possède un coefficient plus élevé que le GaN. En revanche, les matériaux céramiques comme le PZT, ou les matériaux polymères piézoélectriques ont de meilleures propriétés. Néanmoins leur intégration s'avère un peu compliquée quand on parle de l'échelle nanoscopique (faibles dimensions). Les résultats des mesures obtenues pour les matériaux nanoscopiques sont à prendre avec prudence du fait de la complexité de la mesure expérimentale et du manque de reproductibilité généralement constaté.

3. Principe de transduction : piézoélectricité et piézotronique

Dans cette partie nous allons décrire les principes de transduction sur lesquels repose l'utilisation de nanofils piézoélectriques, et de nanofils piézoélectriques semiconducteurs, pour les applications de micro et nano composants électroniques.

Dans les deux cas, le principe de base reste l'effet piézoélectrique. Comme on le verra en détails au chapitre II, un nanofil piézoélectrique soumis à une force va produire une distribution du piézopotential au sein du nanofil. C'est cette polarisation piézoélectrique qui est à la base du fonctionnement des dispositifs que je vais décrire par la suite.

3.1 Nanofils purement piézoélectriques

Dans le cas idéal, si on considère des nanofils piézoélectriques qui n'ont pas de comportement semi-conducteur (cela reviendrait à faire l'hypothèse que les niveaux de dopage dans le matériau sont tellement faibles, que l'on peut se permettre de négliger l'effet des porteurs de charges), le principe de fonctionnement est très simple. Par l'application d'électrodes sur le nanofil il est possible de mettre en mouvement les charges créées sur les électrodes par le biais d'un circuit de récupération externe (résistance Z). Il est alors très simple de les collecter jusqu'à la neutralisation de l'effet piézoélectrique. La figure 9 montre un schéma simplifié de ce principe de fonctionnement.

Pour le ZnO, comme il a été évoqué auparavant, il est très difficile de synthétiser des nanofils qui aient un faible niveau de dopage. De manière naturelle, le ZnO présente des valeurs de concentration de dopants de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} , ce qui est loin d'être négligeable. C'est la principale raison pour laquelle il faut en fait considérer le cas de figure qui suit.

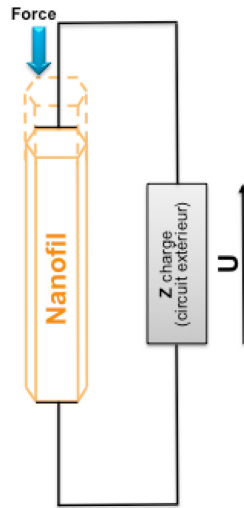


Fig.9 Schéma du principe de transduction d'énergie mécanique à énergie électrique par le biais d'un nanofil présentant seulement des propriétés piézoélectriques.

3.2 Nanofils piézoélectriques semiconducteurs

En plus de l'aspect piézoélectrique, il faut donc tenir compte de la nature semi-conductrice du ZnO, qui va jouer un rôle primordial aux jonctions entre le NF et les électrodes. En effet, sous certaines conditions, lorsqu'on met en contact un métal et un semi-conducteur de type n , il y aura création d'une barrière de potentiel, dite « de Schottky ».

Lorsqu'un cristal semi-conducteur est contraint, deux effets ont lieu. Le premier s'appelle l'effet piézorésistif, qui est dû au changement du gap et aussi des niveaux de densité d'états dans la bande de conduction. Cet effet n'a pas de polarité : pour un cristal contacté à deux endroits différents, l'effet vu serait le même. D'un autre côté, si le matériau est en outre piézoélectrique, un piézopotential est aussi créé. La polarité de celui-ci peut modifier de manière significative les propriétés des barrières de Schottky pour un nanofil contacté à des endroits où le piézopotential a des valeurs opposées. Il s'agit ici de l'effet piézolectronique [14].

Pour mieux comprendre ce concept, nous allons nous rapporter à une structure fondamentale en physique des semi-conducteurs : la jonction Schottky. Lorsque l'on met en contact un matériau semi-conducteur de type n et un métal, une barrière Schottky ($q\phi_b$) se forme à l'interface si la fonction de travail de sortie du métal est significativement plus grande que celle du semiconducteur. Au voisinage de la jonction, le niveau de Fermi s'éloigne de la bande de conduction (E_c) et se rapproche donc de la bande de valence (E_v). Il y a donc un appauvrissement du semiconducteur de type n dans la zone de contact et création d'une zone de charge d'espace (ZCE). Cette charge positive dans la ZCE est compensée à la surface du métal par une charge négative, donc très près de la jonction métallurgique. La déplétion du semiconducteur et la création d'une barrière d'énergie limitent la conduction à travers la structure et un phénomène de diode passante/non passante est observé. Un courant électrique pourra passer à travers la jonction si et seulement si une tension externe plus grande qu'une valeur seuil (ϕ_i) est appliquée et si la polarité est positive du côté du métal (cas du semi-conducteur de type n).

Une fois qu'une déformation est induite dans le matériau semiconducteur qui présente aussi des propriétés piézoélectriques, un piézopotential négatif du côté de l'interface semiconducteur-métal aura comme effet d'augmenter de manière locale la hauteur de la barrière Schottky, alors qu'un piézopotential positif l'abaissera. La figure 10 montre le diagramme de bandes au repos (Fig. 10a) et sous l'effet d'un piézopotential négatif (Fig. 10b). On voit ici l'importance du rôle du piézopotential, qui a pour effet de changer les caractéristiques du contact, et par conséquent le processus de transport de charges, qui se trouve modifié à l'interface semiconducteur-métal [14]. Il convient de remarquer que les charges de polarisation sont des charges ioniques, et que ce ne sont pas des charges mobiles. D'un point de vue électrique, elles jouent le même rôle que les charges correspondant aux dopants ionisés. Les porteurs de charges libres peuvent écranter partiellement les charges piézoélectriques à cause de la valeur finie de la permittivité électrique et du niveau fini du dopage du matériau, mais ils ne pourront pas écranter la totalité des charges piézoélectriques. La déformation du matériau se traduit par une modulation de la longueur de la zone de charge d'espace.

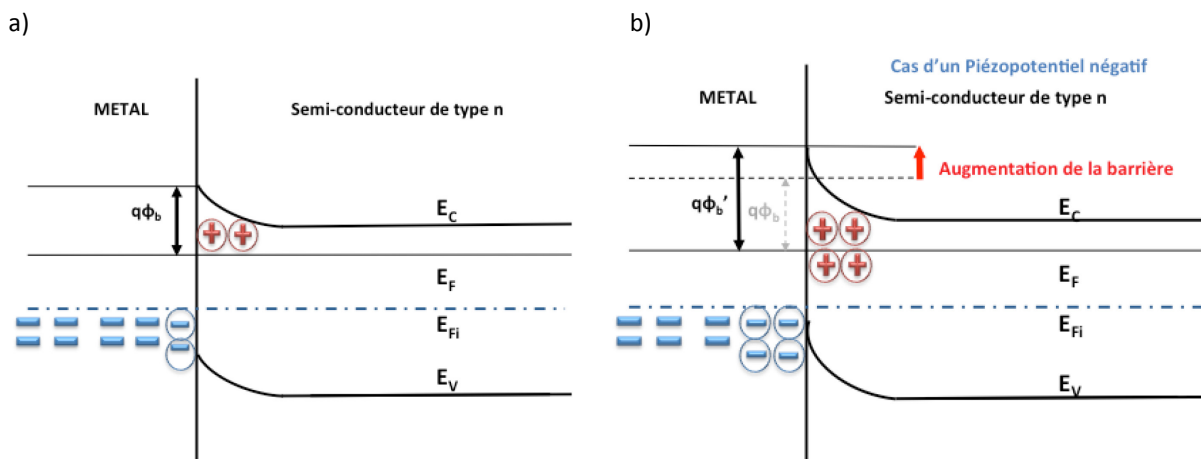


Fig. 10 Diagramme de bandes pour illustrer l'effet du piézopotential sur la barrière Schottky : a) diagramme de bandes à l'équilibre, c'est-à-dire, sans piézopotential généré par le semiconducteur, et b) diagramme de bandes lors de la génération d'un piézopotential négatif à l'interface du semiconducteur, faisant basculer la hauteur de barrière Schottky de $q\phi_b$ à $q\phi_b'$. E_V , E_F , E_{Fi} et E_C représentent respectivement : le niveau de la bande de valence, le niveau de Fermi, le niveau de Fermi intrinsèque et le niveau de la bande de conduction.

Le Tableau 8 récapitule les différents métaux avec lesquels le ZnO de type n forme une jonction Schottky, ainsi que les valeurs expérimentales de ϕ_b correspondantes mesurées.

Matériaux formant une jonction de type Schottky avec le ZnO	
Métal	ϕ_b (V) à 300 K
Al	0,68
Au	0,65
Cu	0,45
In	0,3
Pd	0,68
Pt	0,75
Ta	0,3

Tableau 8 Valeurs de la barrière de Schottky mesurées entre le ZnO et différents métaux [56].

3.3 Techniques de caractérisation piézoélectrique des nanofils

La mesure des propriétés piézoélectriques et piézotroniques des nanofils est complexe du fait de leurs dimensions, mais aussi de la diversité des effets mis en jeu et détaillés ci-dessous. L'analyse théorique d'un nanofil piézoélectrique fléchi à son extrémité est effectuée au chapitre II.

Le groupe du Pr. Wang, à Georgia Tech., a été le premier à proposer une technique de caractérisation adaptée. Plusieurs groupes, dont nous allons passer en revue les travaux, ont fait évoluer cette technique de sorte qu'aujourd'hui, les données sur ces nanofils s'accumulent et se précisent. Cependant, il est fondamental de

savoir rester critique vis-à-vis des résultats obtenus, la comparaison directe de différents nanofils, différentes manières d'appliquer une contrainte et différentes conditions expérimentales étant le plus souvent impossible.

Les premières techniques de caractérisation de l'effet piézoélectrique font appel principalement à l'utilisation du microscope à force atomique (AFM), qui est une technique de caractérisation classique des nanostructures permettant la manipulation et la nanotopographie de surface, mais aussi des mesures électriques, capacitatives, magnétiques, pour n'en citer que les plus connues.

L'équipe du professeur Z. L. Wang a publié dès 2006 des résultats de caractérisation piézoélectrique de nanofils en ZnO à l'aide d'un AFM [57]. Ils ont utilisé le mode contact, permettant d'exercer une force constante de 5 nN entre la pointe et l'échantillon, avec une pointe AFM en silicium comportant un revêtement en platine. Le relevé topographique à force constante permettait aussi de remonter à une information sur la résistance mécanique des nanofils. La mesure électrique était réalisée entre la pointe métallique et un contact à la colle d'argent pris sur le substrat. Aucune polarisation externe n'était alors appliquée. La figure 11 montre le principe d'utilisation de l'AFM dans ce mode de caractérisation de nanofils en ZnO.

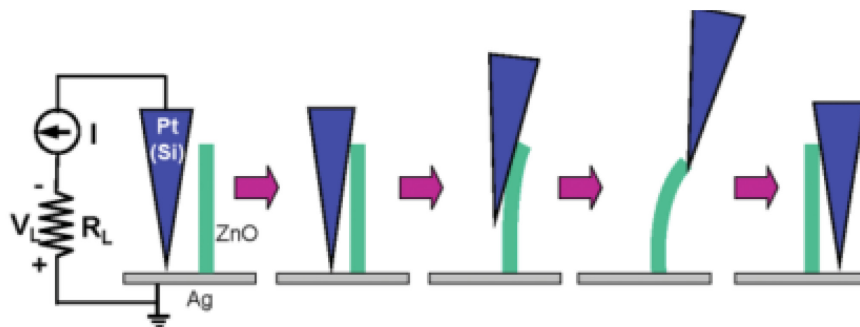


Fig.11 Schéma de la procédure expérimentale permettant de générer et de collecter une réponse électrique en déformant un nanofil piézoélectrique à l'aide d'un microscope à force atomique équipé d'une pointe conductrice [57]. La base du nanofil est à la masse électrique, et une charge externe R_L (supposée beaucoup plus grande que la résistance interne du nanofil R_i) est placée dans le circuit extérieur de mesure [57].

Des nanofils en ZnO de longueur comprise entre 200 et 500 nm, ont généré un signal en pic de l'ordre de 6 à 9 mV sous l'effet de la flexion produite par la pointe de l'AFM (Fig. 12a), avec une force de contact de 5 nN imposée entre la pointe et l'échantillon. La figure 12b montre la topographie du scan obtenu avec la pointe AFM ainsi que la réponse électrique mesurée en même temps.

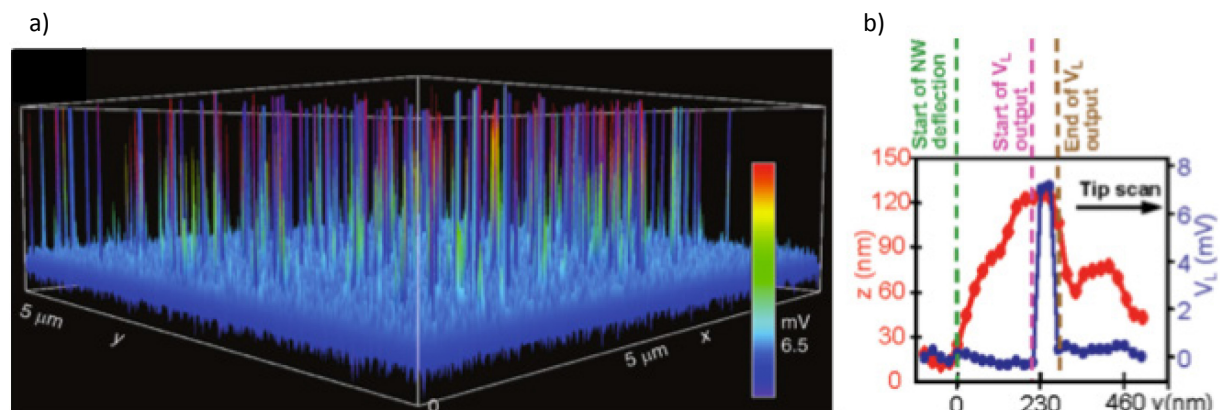


Fig.12 a) Visualisation des tensions de sortie des NFs après passage de la pointe de l'AFM et b) profils de topographie (rouge) et de tension (bleu) à travers un NF. Images adaptées de [57].

Wang a justifié ces résultats comme il suit (Fig. 13) : le modèle à considérer est celui d'un contact Schottky entre la pointe de l'AFM et le nanofil, et d'un contact ohmique à la base du nanofil. Lorsque le nanofil commence à fléchir (Fig. 13a et b) un piézopotential positif V^+ apparaît le long du côté en tension du NF. Au fur

et à mesure que la pointe continue à fléchir le nanofil, un flux d'électrons s'établit depuis la base du NF reliée à la masse à travers la charge externe pour atteindre l'extrémité haute du nanofil. A ce stade, les électrons ne peuvent pas traverser l'interface pointe AFM-nanofil à cause de la jonction Schottky qui est polarisée en inverse (cas d'un nanofil dopé n). Dans ce cas, les charges accumulées en haut du NF peuvent affecter la distribution du piézopotential (effet d'écrantage). Le nouveau potentiel V^+ abaisse alors légèrement la bande de conduction. Lorsque la pointe atteint le milieu de la section du nanofil (Fig. 13c), le piézopotential localement est nul. La chute de potentiel induit un flux d'électrons de retour à la masse. Quand la pointe atteint le côté en compression du nanofil (Fig. 13d), le piézopotential local chute à V^- (valeur négative), qui produit un incrément conséquent de la bande de conduction tout près de la pointe de l'AFM. Si l'incrément en énergie qui en découle est assez grand (déterminé par l'état de flexion du NF), le potentiel piézoélectrique entraîne un flux d'électrons dans le circuit extérieur, produisant un courant. Ce processus est bien plus rapide que le processus d'accumulation de charges, et donc le potentiel transitoire créé dans la charge extérieure est suffisamment grand pour être détecté au-dessus du niveau de bruit du circuit.

Ainsi, le rôle du potentiel piézoélectrique est d'acheminer les électrons depuis le nanofil en ZnO jusqu'à surmonter la valeur seuil d'énergie à l'interface ZnO-métal (pointe AFM), mais il ne détermine en aucun cas l'amplitude de la tension de sortie (Fig. 13e). Au fur et à mesure que les électrons sont pompés dans le métal, le niveau de Fermi local est transitoirement incrémenté. Par conséquent, la tension de sortie correspond à la différence de niveaux entre les énergies de Fermi du métal de la pointe (électrode haute) et de l'électrode à la base du NF. Le potentiel piézoélectrique, qui surmonte la barrière Schottky, est quant à lui bien supérieure à la tension de sortie mesurée.

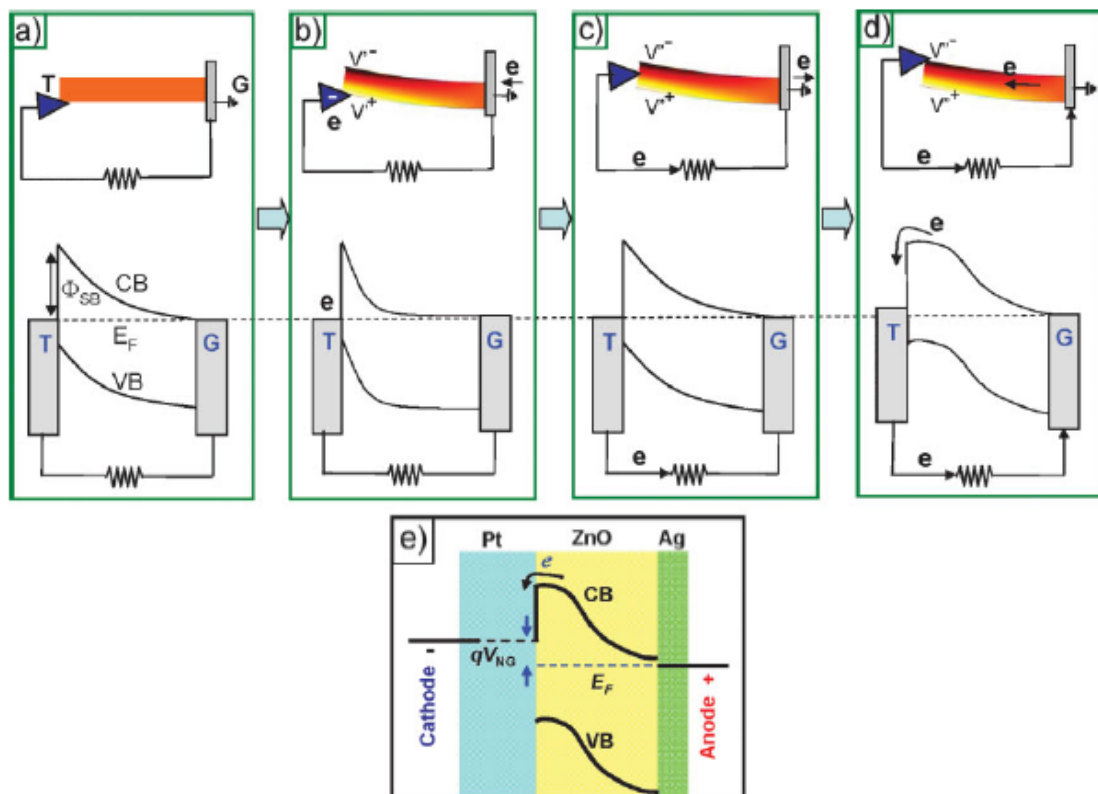


Fig. 13 Diagramme de bandes expliquant la formation du flux de charges : a) schéma et diagramme de bandes d'un NF relié à la masse par sa base (G) et où l'autre extrémité est en contact d'une pointe conductrice d'AFM (T). L'interface nanofil-pointe est considérée comme une jonction Schottky. b) Quand le nanofil commence à être fléchi, le potentiel piézoélectrique asymétrique du nanofil modifie le profil de la bande de conduction (CB). Le piézopotential positif local dans la région de contact produit un flux d'électrons depuis la base vers la pointe. Les électrons s'accumulent alors au niveau de la pointe. c) Lorsque la pointe atteint le milieu du nanofil, une chute du potentiel induit un flux retour des électrons vers la base du nanofil. d) Quand la pointe atteint le côté en compression du nanofil, un piézopotential local négatif produit un incrément de la bande de conduction. Si l'amplitude du piézopotential est assez conséquente, les électrons pourront passer du nanofil vers

la pointe. Ce mouvement circulaire d'électrons dans le circuit correspond au courant de sortie. e) Diagramme de bande d'énergie montrant le potentiel en sortie (V_{NG}) et le rôle du potentiel piézoélectrique [58].

Dans le cadre de cette thèse, j'ai pu travailler aux côtés de l'équipe de l'IMEP-LaHC (Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique et le Laboratoire d'Hyperfréquences et de Caractérisation), qui a apporté des améliorations à cette technique pour la caractérisation électromécanique de NFs en GaN [13]. Les principales différences, par rapport aux travaux décrits auparavant sont le positionnement de l'échantillon de manière à ce que les nanofils soient disposés horizontalement, et le circuit de mesure. Cette configuration est plus adaptée du fait que la pointe de l'AFM ne glisse pas sur la partie haute du nanofil lors d'un relevé topographique, et les mesures électriques peuvent alors être effectuées à différents endroits sur un même nanofil.

Ainsi, dans cette configuration, un potentiel électrique de 150 mV a été observé pour un nanofil en GaN intrinsèque ($R=15$ nm, $L=598$ nm), alors que pour un nanofil avec une structure GaN-AlN-GaN de type n, le potentiel pouvait atteindre jusqu'à 200 mV ($R=15$ nm, $L=639$ nm). La figure 14a illustre la configuration expérimentale, et la figure 14b un exemple de résultats obtenus. Sur ces derniers on constate que l'on mesure bien une réponse électrique du nanofils sous l'effet de la déformation (40 mV pour une force appliquée de 1000 nN). Cette réponse décroît en amplitude avec la force appliquée, comme décrit dans les modèles analytiques (cf. chapitre II).

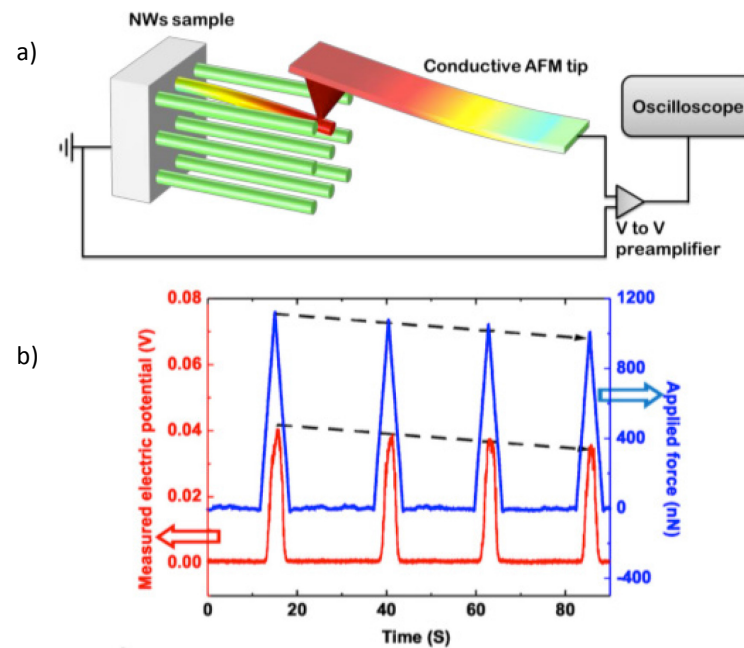


Fig. 14 a) Schéma du dispositif expérimental, mettant en avant le positionnement de l'échantillon à 90° , et b) mesure spontanée du potentiel électrique sur un NF en GaN [13].

Avec ce même banc expérimental, il est possible de caractériser les propriétés de transport électrique (caractéristiques I-V) en fonction de la force appliquée au nanofil. Le schéma de la mesure et l'image obtenu avec l'AFM des nanofils étudiés sont montrés sur la figure 15a et 15b, respectivement. La caractérisation consiste en trois étapes (Fig. 15c) : (i) la pointe de l'AFM est amenée au contact du nanofil, puis le fléchit progressivement jusqu'à une valeur de force donnée. (ii) Dans cet état de flexion importante, la force est maintenue constante et les mesures électriques sont effectuées. Une polarisation allant de -2V à +2V est appliquée entre le nanofil et la pointe de l'AFM. (iii) Finalement après les mesures I-V, la pointe est rétractée, pour laisser le nanofil revenir à son état de repos.

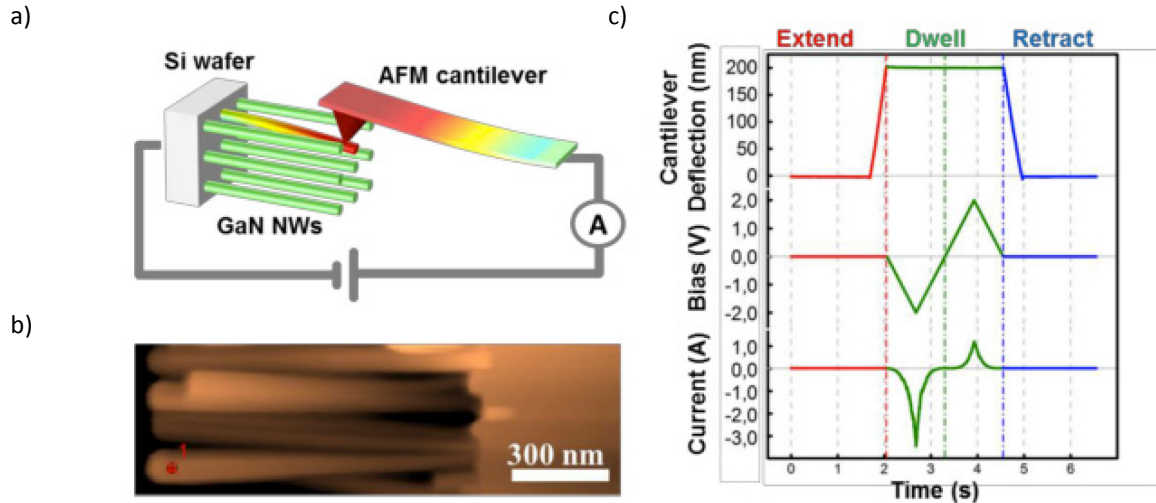


Fig. 15 a) Schéma du dispositif expérimental ; b) image AFM des nanofils en GaN analysés ; et c) Graphe illustrant les différentes étapes du protocole : en rouge la mise en contact de la pointe et du nanofil et la mise en flexion du nanofil, qui se traduit par une déflexion du cantilever. En vert, l'application de la polarisation à force constante qui entraîne la génération de courant dans le circuit extérieur de mesure. En bleu la phase de rétraction de la pointe [59].

Dans cette configuration il y a deux contacts métal-semiconducteur. Le premier entre la pointe AFM en Pt et le nanofil en GaN, et le deuxième entre l'électrode en Ag et le substrat en Si. Dans les deux cas les fonctions de travail de sortie des métaux est plus élevée par rapport aux affinités électroniques des semiconducteurs. Il en découle deux contacts avec une barrière Schottky de différentes hauteurs. On considère que la barrière de Schottky du côté du contact Ag-Si est inférieure à celle du contact Pt-GaN en se basant sur les travaux d'extraction des deux métaux (5,65 eV et 4,26 eV pour le Pt et Ag, respectivement [60]), et sur les affinités électroniques du GaN et du Si 4,1 eV et 4,05 eV, respectivement [61]. La discontinuité de bande de conduction entre le nanofil en GaN et le substrat en Si est négligeable. Le diagramme de bandes est montré, en état de repos, sur la figure 16a. D'après la théorie de la piézotronique, un piézopotential positif abaisserait la hauteur de la barrière Schottky (Fig. 16b), ayant comme conséquence directe un incrément du flux de courant à travers le nanofil. A cause du contact Ag-Si polarisé en inverse, le flux de courant depuis la pointe AFM vers le nanofil, ici défini positif, est largement limité ; alors que le courant dans le sens inverse, défini ici comme négatif, est dominé par la jonction métal-semiconducteur. C'est pourquoi un changement dans la barrière de Schottky métal-semiconducteur peut être décelé en fonction de la force appliquée au nanofil. Les caractéristiques $I(V)$ obtenues, avec différentes valeurs de forces appliquées, sont données dans la figure 16c.

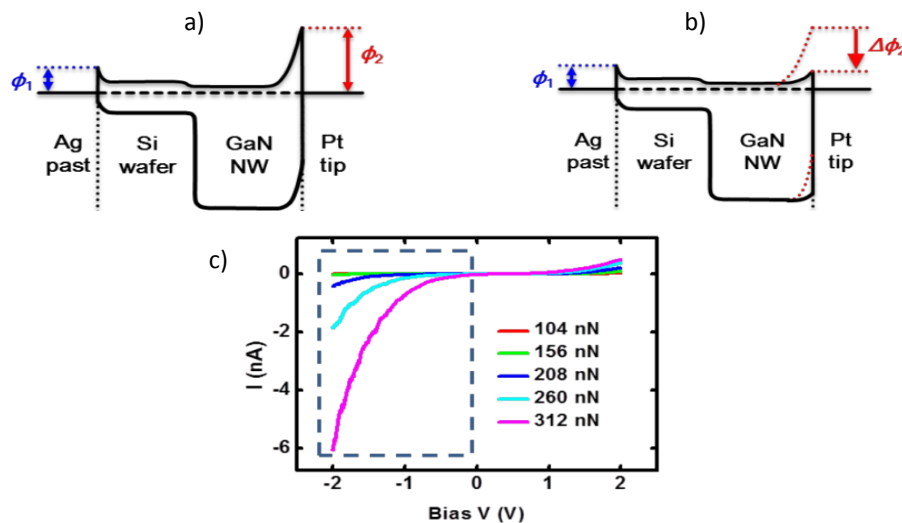


Fig. 16 Diagrammes de bandes du système pour illustrer la barrière de Schottky entre la colle d'argent et le substrat Si (ϕ_1) et entre la pointe de l'AFM et le nanofil (ϕ_2) a) à l'état de repos (pas de force appliquée au nanofil), et b) avec une force

appliquée au nanofil qui induit un piézopotential positif dans le nanofil à l'interface avec la pointe de l'AFM ($\Delta\Phi_2$ représente la variation de la barrière de Schottky sous l'influence du piézopotential). c) Variation des caractéristiques I-V de la jonction Schottky, formée entre la pointe de l'AFM et le nanofil, pour différentes valeurs de forces appliquées. Les variations sont principalement observées pour les valeurs de courant négatives (cadre en pointillés) [59]. L'explication des caractéristiques I(V) a permis de vérifier le principe de fonctionnement, avec une hauteur de barrière Schottky Pt-GaN apparente modulée linéairement par la force appliquée.

4. Application des nanofils piézoélectriques dans des dispositifs électroniques

Depuis les années 2000, plusieurs avancées ont été réalisées dans les domaines de la nano-énergie et des nano-capteurs, donnant lieu à des dispositifs innovants de récupération d'énergie et à des nanosystèmes pour l'électronique portable autonome notamment. En particulier, la démonstration de nanogénérateurs fonctionnels a été rendue possible grâce à l'utilisation de différents phénomènes et effets physiques qui agissent ensemble, tels que la piézoélectricité [62], la triboélectricité [63] ou encore la flexoélectricité [64].

Ce paragraphe fait état de certains de ces dispositifs qui exploitent les nanofils piézoélectriques semiconducteurs. Par exemple, le principe de fonctionnement des nanogénérateurs repose sur le piézopotential généré par plusieurs nanofils sollicités collectivement. Le principal avantage d'utiliser des NFs est le fait qu'ils peuvent être actionnés par des sollicitations mécaniques de faible amplitude avec des fréquences d'excitation allant du Hz à plusieurs KHz.

4.1 Nanogénérateurs : VING et LING

L'équipe du professeur Z. L. Wang, de l'université de Georgia Tech., a fait émerger depuis 2005 le domaine des récupérateurs d'énergie mécanique à base de nanofils piézoélectriques. On distingue différentes structures adaptées aux différents types de sollicitations mécaniques, tels que le nanogénérateur à nanofils verticaux (VING -Vertical Integrated Nano Generator) et le nanogénérateur à nanofils horizontaux (LING - Lateral Integrated Nano Generator).

D'un côté, le VING est composé principalement de 3 blocs illustrés sur les figures 17a et b :

- Une matrice de NFs piézoélectriques qui convertissent l'énergie mécanique en énergie électrique grâce à l'effet piézoélectrique. Il s'agit de l'élément clé du dispositif.
- Une couche diélectrique dans laquelle les nanofils sont noyés et qui à la fois protège les nanofils mécaniquement, renforçant la robustesse du dispositif, et assurant l'isolation de la couche capacitive du dispositif, évitant les court-circuits entre les deux électrodes.
- Une électrode haute et une électrode basse, formant une configuration capacitive, pour collecter les charges.

Les NFs ont globalement leurs axes c alignés entre eux et orientés perpendiculairement au substrat. Sous l'effet d'une contrainte uniaxiale appliquée sur l'électrode supérieure, le piézopotential créé le long de chaque nanofil a donc la même distribution, favorisant ainsi un effet macroscopique collectif. Les nanofils se trouvent en compression uniaxiale, générant une différence de potentiel qui induit un mouvement de charges à travers un circuit extérieur pour la compenser. Les charges s'accumulent aux électrodes haute et basse, chargeant la capacité et produisant un pic de courant. Un flux de courant opposé est généré dès que la contrainte est relâchée (Fig. 17c).

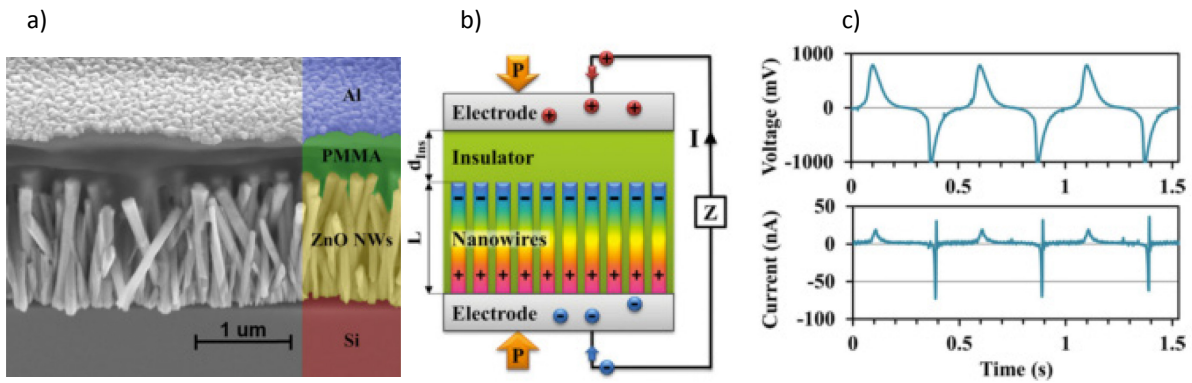


Fig.17 Nanogénérateur à nanofils verticaux (VING) et son principe de fonctionnement: a) image MEB en coupe d'un prototype de VING, b) schéma de la structure du VING et c) caractéristiques électriques du VING en voltage et courant sous sollicitations répétées [65].

D'un autre côté, le LING se distingue du VING principalement par l'utilisation de NFs disposés horizontalement, comme le montre la figure 18a. Dans ce type de dispositif, la flexion du substrat souple dont les nanofils sont solidaires entraîne une mise en traction globale des nanofils, qui crée des charges aux extrémités de chaque fil (Fig. 18b).

Les principaux aspects à prendre en compte sont :

- Les contacts électriques aux extrémités de la matrice de nanofils doivent être non symétriques pour avoir un contact Schottky d'un côté, et un contact ohmique de l'autre (Fig. 18a).
- Tous les nanofils doivent avoir la même orientation cristallographique pour assurer la même polarité des potentiels piézoélectriques générés (Fig.18b). Il est important que les axes c des nanofils soient alignés suivant la même direction et dans le même sens pour éviter que les polarisations produites par les NFs ne se neutralisent entre elles.
- Les nanofils sollicités et relâchés collectivement produiront une meilleure réponse.

Ces deux types de dispositifs ont été développés principalement pour les applications de récupération d'énergie mécanique.

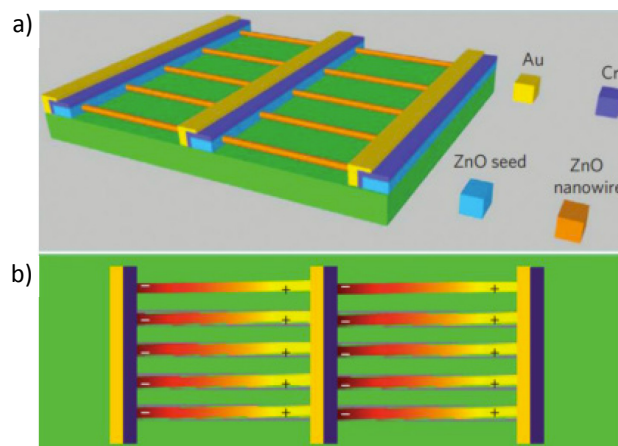


Fig.18 Nanogénérateur intégré latéralement (LING): a) structure du LING montrant les éléments constitutifs, et b) principe de fonctionnement lors d'une déformation [66].

Le tableau 9 récapitule quelques résultats obtenus avec les nanogénérateurs en configuration VING et LING.

Configuration	Matériau actif	Dimensions	Nature de la déformation	Déformation ou force appliquée	Tension de sortie maximale	Courant de sortie maximal	Réf.
VING	Nanofils en ZnO	D=300nm, L=4μm	Compression verticale	6,25 MPa	96 mV	8,9 nA/cm ²	[67]
VING	Nanofils en ZnO	D=150nm, L=2μm	Flexion	0,12 %	10 V	0,6 μA	[68]
VING	Nanofils en ZnO	-	Compression	1 MPa	37V	12 μA	[69]
LING	Nanofils en ZnO	D~100 nm L=5μm	Flexion	0,19 %	1.2 V	26 nA	[67]
LING	Nanofils en ZnO	D=200nm, L=50μm	Flexion	0,1 %	2,03 V	107 nA	[70]
LING	Nanofils en GaN	D=100-500nm, L=10-20μm	Flexion (encastré à une extrémité)	40 MPa (simulation)	1,2V	40 nA	[71]

Tableau 9. Résultats obtenus avec des nanogénérateurs en configuration VING et LING. On observe que les résultats varient en fonction du type de configuration analysée, mais aussi en fonction du type de déformation appliquée, de la déformation ou force appliquée et ainsi que des dimensions des nanofils utilisés.

Pour des informations complémentaires, le lecteur peut se référer à [62], où il trouvera l'évolution des nanogénérateurs pour leurs différentes configurations aux cours des dernières années.

4.2 Nanopiezotronique pour les applications microélectronique et capteurs

Comme nous l'avons vu précédemment, des dispositifs exploitant la contribution collective de plusieurs nanofils ont été développés. Dans cette première catégorie de dispositifs, l'intérêt était de générer de l'énergie. Une autre catégorie de dispositifs est celle de à base de nanofils uniques ou isolés exploitant la piézotronique. Ces dispositifs-ci exploitent les charges générées au sein même du nanofil et/ou la modification des niveaux d'énergie du matériau. On perd l'effet collectif et ce type de structures ne peut être envisagé que pour des études physiques ou la réalisation de capteurs ultra-sensibles. On peut citer 2 exemples très différents de ces dispositifs afin d'illustrer ces modes de fonctionnement d'un autre genre.

4.2.1 Transistor à effet de champ dont le potentiel de grille est contrôlé par un nanofil piézoélectrique

De façon à illustrer le concept de la piézotronique, je vais comparer de manière qualitative un transistor à effet de champ à canal de type n (n-MOSFET) et un transistor piézotronique.

Dans le premier cas (Fig. 19a), il y a deux régions dopées n (le drain et la source), un oxyde très fin est déposé sur la région dopé p et qui sert comme oxyde de grille. Le flux d'un courant entre le drain et la source est modulé par le biais d'une tension appliquée à la grille du transistor.

Dans le deuxième cas (Fig. 19b), le transistor est composé d'une structure métal-semiconducteur-métal. Le principe fondamental de ce transistor est le contrôle du transport des porteurs de charges à l'interface métal-semiconducteur en modulant le contact local (barrière de Schottky) par le biais d'un piézopotential créé à cette interface en appliquant une déformation. Ainsi, dans cette structure la tension de grille est remplacée par un potentiel créé par l'effet piézoélectrique, et le dispositif est contrôlé par une déformation/contrainte extérieure plutôt que par une tension extérieure.

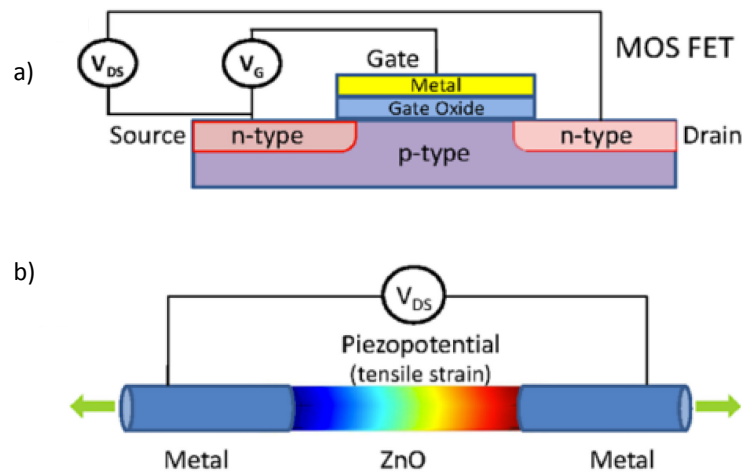


Fig.19 a) Schéma d'un transistor à effet de champ à canal de type n, b) un transistor à effet de champ avec un nanofil semi-conducteur ; schéma d'un transistor piézotronique sous une contrainte en c) tension et d) compression [14].

En utilisant alors les propriétés qui découlent du couplage des comportements semi-conducteur et piézoélectrique du ZnO, des nano-dispositifs ont été créés pour exploiter l'effet piézotronique. Dans un deuxième exemple, c'est cette fois le potentiel piézoélectrique généré à la base du nanofil qui est exploité : le transistor à effet de de champ (FET) de la figure 20 est actionné par le biais d'une force appliqué sur le nanofil, mais cette fois dans une configuration verticale [72].

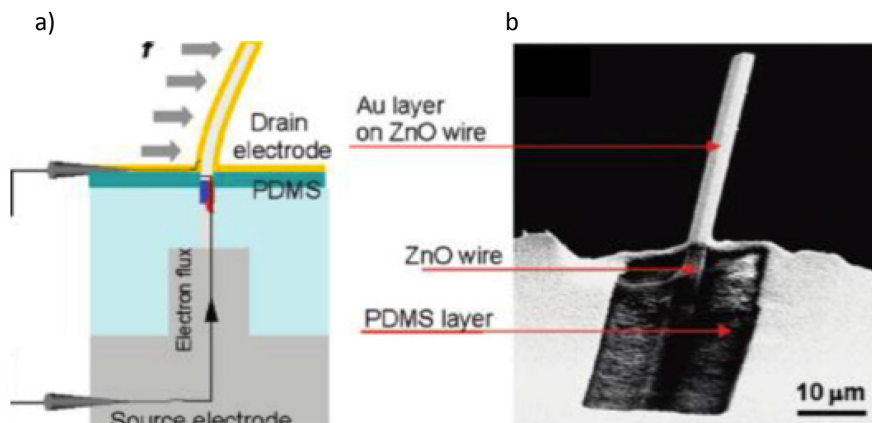


Fig. 20 a) Schéma du composant à base d'un NF piézoélectrique. Le nanofils est recouvert par un dépôt métallique fin. Et b) image MEB du dispositif montrant sa structure interne [72].

Le nanofil de ZnO est partiellement intégré dans le substrat. La partie basse du nanofil est enterrée dans une couche de PDMS (polydiméthylsiloxane), et tout est recouvert d'une électrode supérieure. L'électrode inférieure est placée par l'arrière du substrat à la base du nanofil. Ensuite on applique une polarisation entre la partie basse du nanofil et le drain (électrode supérieure) à l'aide de pointes instrumentées. La fine couche en PDMS protège la base enterrée du NF, et minimise l'effet du potentiel introduit par l'électrode haute. On obtiendra alors un transistor piézoélectrique à effet de champ dans lequel le canal formé à l'interface nanofil-substrat force le flux d'électrons à travers les régions où il y a des porteurs de charges accumulés, e.g. les régions de piézopotential positif. Étant donné que l'amplitude du piézopotential est directement liée à la force de flexion appliquée sur le nanofil, les caractéristiques de transport de courant dans le dispositif le sont aussi.

On constate ici que cette configuration avec un nanofil vertical est compliquée à mettre en place pour deux raisons principalement : (i) l'emplacement d'électrodes n'est pas facile à effectuer, surtout s'il faut mettre une électrode haute et une électrode basse. Et (ii) il est difficile d'arriver à isoler un seul nanofils à la fois. En effet,

comme on le verra au chapitre III et IV, les nanofils ont tendance à pousser avec une densité conséquente, et lorsque l'on effectue une nanostructuration des substrats pour réduire leur densité, les nanofils ne sont pas toujours ni isolés ni verticaux. C'est pourquoi d'autres types de dispositifs ont vu le jour, en utilisant des nanofils qui sont préalablement arrachés de leurs substrats après croissance et qui sont plutôt utilisés dans une configuration horizontale.

4.2.2 Capteur de déformation piézotronique

Enfin les nanofils piézoélectriques peuvent être implémentés dans des dispositifs de capteurs de déformation. Ici le principe repose sur l'utilisation d'un nanofil couché. Un unique nanofil est collé sur la surface d'un substrat en polystyrène. Les deux extrémités du nanofil sont contactées par des électrodes en laque d'argent et l'ensemble est protégé par une couche de PDMS. La figure 21 décrit la configuration du dispositif (Fig. 21a) et en montre une image optique (Fig. 21b). Le nanofil forme ainsi avec les deux électrodes deux jonctions Schottky avec différentes valeurs de barrières. Les caractéristiques I-V sont fortement sensibles aux déformations, principalement du au fait des changements de hauteur des barrières de Schottky induits par l'effet piézotronique [73].

A titre d'exemple, les caractéristiques I-V typiques du dispositif sont données sur la figure 21c. Les courbes I-V se décalent vers le haut lorsque le dispositif est soumis à une déformation en tension, et vers le bas pour des déformations en compression. C'est cette variation qui peut être exploitée pour les applications capteurs de déformation ou de force.

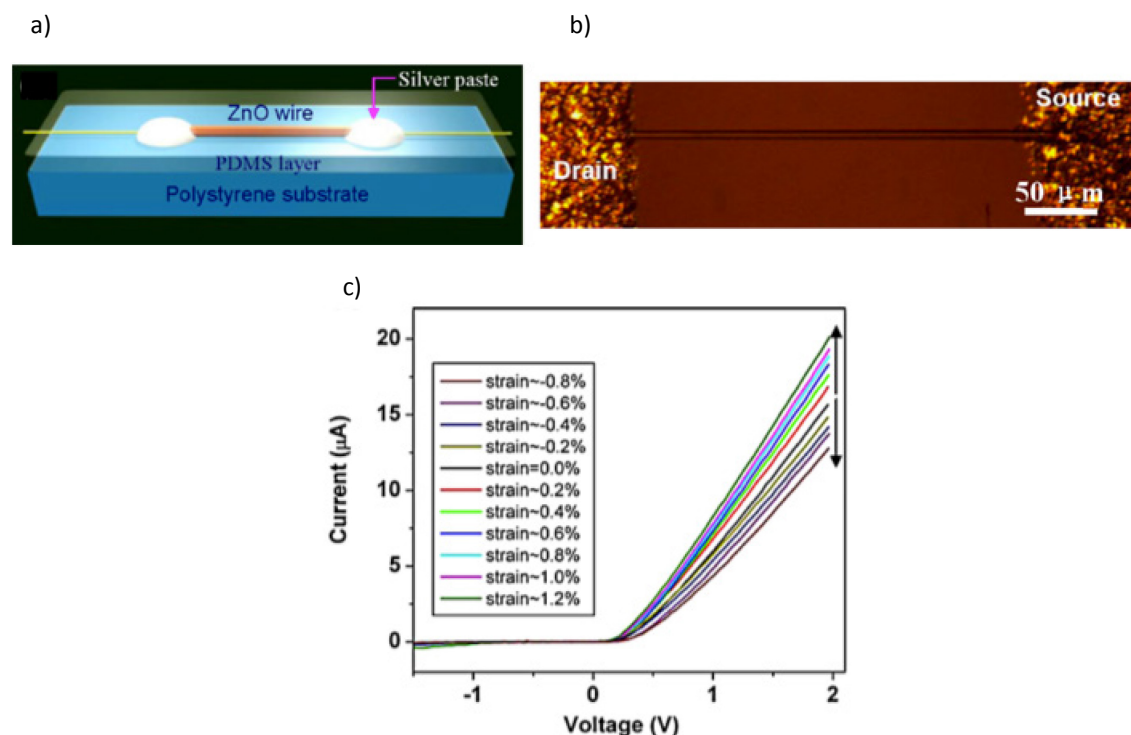


Fig.21 a) Schéma du capteur de déformation composé d'un microfil piézoélectrique, b) image optique du dispositif et c) caractéristiques I-V lorsque différentes déformations sont appliquées [73].

4.2.3 Conclusion sur les applications en nanopiezotronique

Dans cette partie traitant sur les applications des nanofils piézoélectrique dans les dispositifs électroniques, nous n'avons donné que quelques exemples de leur utilisation. Il est possible de trouver dans la littérature d'autres dispositifs exploitant l'effet piézotronique avec des nanofils de ZnO, ou même en utilisant d'autres matériaux. On peut, par exemple, citer les travaux de J. He et al. [74], qui ont développé une diode piézotronique avec un nanofil en ZnO disposé horizontalement et caractérisée et fléchi en même temps à l'aide de nanomanipulateurs. Ou encore les travaux de J. Wu et al. [75] qui ont fait un démonstrateur d'un capteur de déformation flexible avec des nano et microfils en ZnSnO₃. Cette partie nous a donc permis d'avoir un bref

aperçu des dispositifs existants qui exploitent l'effet piézoélectrique, et plus particulièrement l'effet piézotronique.

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait une synthèse des différentes propriétés de l'oxyde de zinc. Nous avons mentionné que l'intérêt d'utiliser des nanostructures unidimensionnelles réside dans le fait qu'elles comportent une faible densité de défauts par rapport au matériau massif, ce qui leur confère des meilleures propriétés mécaniques comme par exemple une valeur de contrainte à la fracture plus importante ([50], [76]). Ceci se traduit donc par la possibilité d'induire des déformations plus importantes à une nanostructure. Dès lors, nous pouvons attendre une réponse plus importante des propriétés dépendantes de l'état de contrainte du matériau comme la piézoélectricité. C'est cet aspect-là que nous voulons exploiter dans l'approche capteur, car cela a une influence directe sur la sensibilité d'un dispositif dont le principe de fonctionnement est basé sur un ou plusieurs nanofils.

En outre, le fait de travailler avec des structures de faibles dimensions permet d'avoir une intégration d'une densité plus importante de nanofils. Ainsi, dans le cas d'un capteur de force dont un pixel est composé d'un seul nanofil, une grande résolution spatiale pourra être obtenue.

D'autres propriétés du ZnO ont été passées en revue, comme la nature semi-conductrice qui, couplée à l'effet piézoélectrique, donne naissance à une autre nouvelle branche de la physique appelée piézotronique et qui a des vastes applications dans le domaine des capteurs. Deux cas ont été exposés, l'un exploitant un nanofil vertical, et l'autre avec un nanofil plutôt disposé horizontalement. Ces deux cas montrent des façons différentes d'exploiter les nanofils pour des applications capteurs.

Pour résumer, il y a deux modes de fonctionnement de dispositif exploitant l'effet piézoélectrique des nanofils :

- Un mode piézotronique dans le cas d'une interface métal/ZnO/métal où on est en présence d'un courant contrôlé par une barrière de Schottky modulée par la force appliquée. Le courant est modifié tant que la force est appliquée. Il faut fournir une énergie (la polarisation de la structure). C'est une configuration qui n'est pas adaptée pour la récupération d'énergie par rapport à la fonction capteur. C'est à priori ce mode-là qui est recherché dans cette thèse.
- Un mode capacitif dans le cas métal/diélectrique/ZnO/diélectrique/métal où il apparaît un courant de charge/décharge capacitive pour neutraliser les charges piézoélectriques de ZnO. Ce courant est transitoire et est lié au chargement de la force appliquée. Il n'est pas nécessaire de polariser la structure. Associée à un redressement du signal généré, ce mode permet de faire de la récupération d'énergie. Il permet également de réaliser des capteurs autoalimentés mais la détection peut être perturbée par pas mal d'effets parasites.

Au chapitre II nous allons faire l'analyse théorique d'un nanofil qui est fléchi, pour décrire les phénomènes piézoélectriques qui y ont lieu. Ensuite nous analyserons par le biais des simulations multi physiques l'effet de prendre en compte l'environnement d'un nanofil dans une approche capteur, et la façon dont on peut exploiter ces effets pour la conception d'un capteur.

CHAPITRE II. Modélisation de dispositifs complexes à un seul nanofil piézoélectrique vertical

A la lumière des éléments évoqués précédemment, ce chapitre propose de s'intéresser au modèle théorique d'un nanofil piézoélectrique en flexion. Par le biais d'une approche à la fois analytique et numérique, nous avons étudié le profil de potentiel généré dans ce nanofil sous l'effet d'une force extérieure. Nous avons cherché à étendre cette approche à un élément nominal d'un dispositif électronique, que nous appelons « pixel ». Ce pixel a la particularité de prendre en compte l'environnement du nanofil et pose la question de la récupération des charges piézoélectriques dans un circuit externe. Ces modèles s'appuient sur la méthode des éléments finis et ont été implémentés sous le logiciel COMSOL multiphysics.

1. Cadre théorique : description analytique d'un nanofil en flexion

Dans cette partie on s'intéresse uniquement à la réponse piézoélectrique d'un nanofil en flexion. Nous allons commencer par considérer les hypothèses suivantes :

- Régime d'élasticité linéaire.
- On modélise le nanofil comme une poutre encastrée-libre.
- On considère que le nanofil est encastré en $z=0$ (déplacement nul) et qu'il est libre à l'autre extrémité ($z=L$).
- Pour des questions de simplicité, on va assimiler le nanofil à un cylindre de rayon R et de longueur L . Cette hypothèse est généralement admise dans la littérature.
- L'axe c de la structure wurtzite du nanofil est aligné avec l'axe du cylindre.
- A l'extrémité libre $z=L$, une force F orientée dans la direction de l'axe y est appliquée, induisant l'état de flexion du nanofil.

Le nanofil et l'orientation du repère de base sont représentés sur la figure 22.

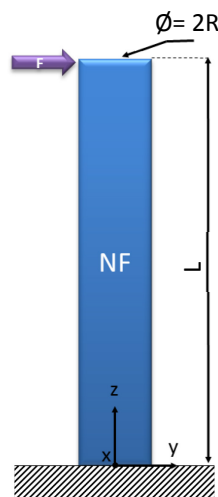


Fig.22 Représentation schématique du problème du NF soumis à une force en flexion. Le NF est encastré à sa base, et une force transversale est appliquée à l'autre extrémité.

Pour résoudre ce problème, il faut considérer un système d'équations comprenant :

- L'équation d'équilibre mécanique:

$$\nabla \cdot \vec{\sigma} + \vec{f}_{volume} = 0 \quad \text{équation 39}$$

- Les équations de compatibilité (conditions géométriques imposées à la déformation ou aux contraintes, pour s'assurer que ces tenseurs dérivent bien d'un champ de déplacement) :

$$(1 + \nu) \cdot \Delta \sigma_{ij} + \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = 0 \quad \text{équation 40}$$

avec i et j égal x , y et z .

- L'équation de Maxwell, en supposant qu'il n'y ait pas de charges libres :

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{libres} = 0 \quad \text{équation 41}$$

- Les équations constitutives de la piézoélectricité :

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j - e_{mi} \xi_m \quad \text{équation 35}$$

$$D_m = e_{mj} \varepsilon_j + \kappa_{mn} \xi_n \quad \text{équation 36}$$

Avec ξ le champ électrique. Cette notation est utilisée pour éviter toute confusion avec le module de Young noté E par la suite.

Nous allons faire trois hypothèses fondamentales pour le calcul : (i) les contraintes dans une section éloignée des points d'application de forces extérieures ne dépendent que de la résultante générale et du moment. On considère que ces résultats sont applicables dès que la distance d'une section par rapport au point d'application de la charge la plus voisine est supérieure à la dimension caractéristique de la section. Cette hypothèse est connue sous le nom de principe de Saint Venant. (ii) La deuxième hypothèse, connue sous le nom de principe de Bernoulli, stipule que les sections droites d'une poutre restent planes lors de la déformation, ce qui veut dire qu'il n'y a pas de gauchissement et que ces sections subissent une simple rotation. (iii) Le comportement élastique du nanofil en ZnO est approximé par celui d'un matériau isotrope équivalent. Ceci signifie que les 5 constantes élastiques du matériau se réduisent ainsi au module de Young E et au coefficient de Poisson ν .

Pour simplifier le calcul, nous allons utiliser les équations de la piézoélectricité simplifiées en appliquant la théorie de la perturbation aux équations 35 et 36 [77]. Il est donc possible de réécrire ces équations pour différents ordres d'approximation. Ici, pour le calcul analytique, on se contente d'utiliser l'approximation au premier ordre, ce qui équivaut à prendre en compte seulement l'effet piézoélectrique direct. L'effet inverse de ξ sur σ est négligé. Les équations de la piézoélectricité peuvent alors être écrites comme suit :

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad \text{équation 42}$$

$$D_m = e_{mj} \varepsilon_j + \kappa_{mn} \xi_n \quad \text{équation 43}$$

Dans le cas général d'une poutre encastree, d'après l'hypothèse de Saint Venant, on néglige toute composante sur les plans perpendiculaires à l'axe du nanofil, et alors le tenseur d'efforts dépend seulement des contraintes σ_{zz} , σ_{yz} et σ_{xz} [78]. Cherchons à déterminer ces valeurs.

A l'extrémité libre du nanofil, seule la force extérieure appliquée F agit, et il n'y a pas de moment fléchissant induit. En revanche, à la base du nanofil à l'encastrement, le déplacement du nanofil est nul. Ceci entraîne en réaction l'apparition d'une force et d'un moment fléchissant. Compte tenu des conditions aux limites, le tenseur d'efforts est alors défini comme il suit :

$$\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ N_z \\ Mf_x \\ Mf_y \\ Mt_z \end{pmatrix}_{z=L \text{ (extrémité libre)}} = \begin{pmatrix} 0 \\ F \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ N_z \\ Mf_x \\ Mf_y \\ Mt_z \end{pmatrix}_{z=0 \text{ (base)}} = \begin{pmatrix} 0 \\ -F \\ 0 \\ -FL \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{équations 44 et 45}$$

avec l'effort normal résultant noté N, et les composantes tangentielles (efforts tranchants) notées T. La composante normale du couple résultant est un moment de torsion (noté Mt) et la composante tangentielle est un moment qui induit une rotation perpendiculaire à l'axe du nanofil nommée moment fléchissant (noté Mf).

D'après la théorie élémentaire de la flexion simple, il est possible de relier l'expression des contraintes dans une section droite, en fonction des composantes du torseur résultant des efforts dans le cas d'une flexion faible (déformation de l'ordre de R). La valeur de σ_{zz} est alors donnée par :

$$\sigma_{zz} = -\frac{M_{fx}}{I_{xx}}y = -\frac{F(L-z)}{I_{xx}}y \quad \text{équation 46}$$

Avec

$$I_{xx} = I_{yy} = \int x^2 dr = \frac{\pi}{4}R^4 \quad \text{équation 47}$$

Où I_{xx} est le moment quadratique de la section du nanofil suivant l'axe principal d'inertie x. Connaissant la forme du tenseur (seules les composantes σ_{zz} , σ_{yz} et σ_{xz} sont non nulles), et compte tenu de l'équation 39 (divergence du tenseur de contraintes), les équations de l'équilibre mécanique s'écrivent :

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} = 0 ; \text{ donc } \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} = 0 \quad \text{équations 48}$$

$$\frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} = 0 ; \text{ donc } \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} = 0 \quad \text{équations 49}$$

$$\frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} = 0 \quad \text{équation 50}$$

Il résulte des équations 48 et 49 que σ_{xz} et σ_{yz} sont indépendantes de z. L'équation 50 s'écrit, compte tenu de l'équation 46 :

$$\frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial y} = -\frac{F}{I_{xx}}y \quad \text{équation 51}$$

Nous pouvons satisfaire à cette équation en posant [78]:

$$\sigma_{xz} = -\frac{\partial \varphi}{\partial y} \quad \text{équation 52}$$

$$\sigma_{yz} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{F}{2I_{xx}}y^2 + f(x) \quad \text{équation 53}$$

φ étant fonction des deux variables x et y, et f(x) une fonction de la seule variable x. Dans le cas où aucune force volumique n'est appliquée, les 6 conditions de compatibilité déduites de l'équation 40, appelées aussi conditions d'intégrabilité, s'écrivent :

$$(1 + \nu)\Delta\sigma_{xx} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = 0 ; (1 + \nu)\Delta\sigma_{yz} + \frac{\partial^2}{\partial y\partial z}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = 0 \quad \text{équations 54 et 55}$$

$$(1 + \nu)\Delta\sigma_{yy} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = 0 ; (1 + \nu)\Delta\sigma_{xz} + \frac{\partial^2}{\partial z\partial x}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = 0 \quad \text{équations 56 et 57}$$

$$(1 + \nu)\Delta\sigma_{zz} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = 0 ; (1 + \nu)\Delta\sigma_{xy} + \frac{\partial^2}{\partial x\partial y}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = 0 \quad \text{équations 58 et 59}$$

Ces six équations se réduisent aux deux suivantes, compte tenu des valeurs nulles de σ_{xx} , σ_{xy} et σ_{yy} :

$$(1 + \nu)\Delta\sigma_{yz} = -\frac{F}{I_{xx}}y \quad \text{équations 60}$$

$$\Delta\sigma_{xz} = 0 \quad \text{équation 61}$$

Avec $\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$ car on a vu que les deux composantes σ_{yz} et σ_{xz} ne dépendent pas de z . En remplaçant les équations 52 et 53 dans les équations 60 et 61, il vient :

$$\frac{\partial}{\partial y}(\Delta\varphi) = 0 \quad \text{équation 62}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(\Delta\varphi) = \frac{\nu}{1+\nu} \frac{F}{I_{xx}} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x) \quad \text{équation 63}$$

Par intégration directe de l'éq. 63 on obtient :

$$\Delta\varphi = \frac{\nu}{1+\nu} \frac{F}{I_{xx}} x - \frac{\partial}{\partial x} f(x) + C \quad \text{équation 64}$$

Le premier membre du second terme, proportionnel à x , provient de la déformation dans la section, sous l'influence des contraintes normales dues au moment fléchissant. Le troisième, constant, équivaut à une rotation d'ensemble de la section, donc représente une torsion du NF. Nous ferons l'hypothèse que toute torsion est éliminée, ce qui entraîne $C=0$ et donc :

$$\Delta\varphi = \frac{\nu}{1+\nu} \frac{F}{I_{xx}} x - \frac{\partial}{\partial x} f(x) \quad \text{équation 65}$$

Il reste les conditions aux limites sur la surface latérale du nanofil. Au voisinage du contour, la contrainte de cisaillement doit être parallèle au contour. Si (dx, dy) désignent les composantes d'un élément du contour, on doit avoir sur celui-ci :

$$\sigma_{yz} dy - \sigma_{xz} dx = 0 \quad \text{équation 66}$$

Soit en remplaçant les éq. 52 et 53 dans 66 :

$$d\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial\varphi}{\partial y} dy = \left(\frac{F}{I_{xx}} y^2 - f(x) \right) dx \quad \text{équation 67}$$

La fonction $\varphi(x,y)$, dont la connaissance permet de calculer les contraintes au moyen des éq. 52 et 53, est l'intégrale de l'équation aux dérivées partielles 65. En particulier, la fonction $\varphi(x,y)$ admet des solutions analytiques dans quelques cas de sections simples (circulaires, ellipsoïdales et rectangulaires). Pour des sections compliquées, la fonction doit être déterminée à l'aide de méthodes numériques. Pour résoudre ce problème, on pourra donc considérer une fonction $f(x)$ constante sur le contour de la section et égale à :

$$f(x) = \frac{F}{I_{xx}} y^2 \quad \text{équation 68}$$

Dans le cas d'une section circulaire, y est une fonction connue de x sur le contour, et l'équation du contour est donnée par :

$$x^2 + y^2 = R^2 \quad \text{équation 69}$$

Donc l'équation 68 devient :

$$f(x) = \frac{F}{I_{xx}} (R^2 - x^2) \quad \text{équation 70}$$

L'équation 65 s'écrit dans ce cas :

$$\Delta\varphi = \frac{1+2\nu}{1+\nu} \frac{F}{I_{xx}} x \quad \text{équation 71}$$

Et l'intégrale de cette équation, qui prend une valeur nulle sur le contour du nanofil, est :

$$\varphi = \frac{1+2\nu}{8(1+\nu)} \frac{F}{I_{xx}} (x^2 + y^2 - R^2)x \quad \text{équation 72}$$

Grâce à cette dernière équation on peut maintenant calculer les contraintes de cisaillement :

$$\sigma_{yz} = \frac{3+2\nu}{8(1+\nu)} \frac{F}{I_{xx}} \left[R^2 - y^2 - \frac{1-2\nu}{3+2\nu} x^2 \right] = \frac{1+2\nu}{4(1+\nu)} \frac{F}{I_{xx}} x^2 \quad \text{équation 73}$$

$$\sigma_{xz} = -\frac{1+2\nu}{4(1+\nu)} \frac{F}{I_{xx}} yx \quad \text{équation 74}$$

Il est possible à présent d'écrire toutes les composantes du tenseur de contraintes comme il suit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{F(L-z)}{I_{xx}} y \\ \frac{3+2\nu}{8(1+\nu)} \frac{F}{I_{xx}} \left[R^2 - y^2 - \frac{1-2\nu}{3+2\nu} x^2 \right] \\ -\frac{1+2\nu}{4(1+\nu)} \frac{F}{I_{xx}} yx \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{équation 75}$$

D'après la loi de Hooke, les déformations induites sont :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\nu F(L-z)}{EI_{xx}} y \\ \frac{\nu F(L-z)}{EI_{xx}} y \\ -\frac{F(L-z)}{EI_{xx}} y \\ \frac{3+2\nu}{4} \frac{F}{EI_{xx}} \left[R^2 - y^2 - \frac{1-2\nu}{3+2\nu} x^2 \right] \\ -\frac{1+2\nu}{2} \frac{F}{EI_{xx}} yx \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{équation 76}$$

Les équations 75 et 76 donnent l'effet piézoélectrique au premier ordre. L'aspect mécanique du problème étant résolu, il faut aborder la partie électrique pour déduire le potentiel V généré par le nanofil. D'après les éq. 41 et 43 :

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{libres} = 0$$

$$\text{or } D_m = e_{mj} \varepsilon_j + \kappa_{mn} E_n$$

$$\text{donc } \nabla \cdot D_m = \nabla \cdot (e_{mj} \varepsilon_j) + \nabla \cdot (\kappa_{mn} E_n)$$

$$\text{ou encore } \nabla \cdot D_m = \nabla \cdot (P_i) + \nabla \cdot (\kappa_{mn} E_n) = 0 \quad \text{équation 77}$$

Où P est défini comme une polarisation électrique. L'expression analytique de cette dernière peut être calculée grâce à l'équation 76. En effet :

$$P_i = e_{mj} \varepsilon_j = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\nu F(L-z)}{EI_{xx}} y \\ \frac{\nu F(L-z)}{EI_{xx}} y \\ -\frac{F(L-z)}{EI_{xx}} y \\ \frac{3+2\nu}{4} \frac{F}{EI_{xx}} \left[R^2 - y^2 - \frac{1-2\nu}{3+2\nu} x^2 \right] \\ -\frac{1+2\nu}{2} \frac{F}{EI_{xx}} yx \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} -\frac{1+2\nu}{2} e_{15} \frac{F}{EI_{xx}} yx \\ \frac{3+2\nu}{4} \frac{F}{EI_{xx}} e_{15} \left[R^2 - y^2 - \frac{1-2\nu}{3+2\nu} x^2 \right] \\ \frac{F}{EI_{xx}} (2\nu e_{31} - e_{33})(L-z)y \end{pmatrix} \quad \text{équation 78}$$

Il faut remarquer que c'est la divergence de P_i plutôt que P_i lui-même qui induit le champ électrique E_n . A partir de cette polarisation électrique on peut déduire la densité de charge piézoélectrique équivalente ρ_p , qui correspond à des charges fixes:

$$\rho_p = -\nabla \cdot P_i = -\left(\frac{\partial P_x}{\partial x} + \frac{\partial P_y}{\partial y} + \frac{\partial P_z}{\partial z} \right) = \frac{F}{EI_{xx}} [2(1+\nu)e_{15} + 2\nu e_{31} - e_{33}]y \quad \text{équation 79}$$

L'équation 79 est transformée dans un problème élémentaire d'électrostatique avec l'équation de Poisson :

$$\rho_p = \nabla \cdot (\kappa_{mn} E_n) = \nabla \cdot [\kappa_{mn} (-\nabla V)] \quad \text{équation 80}$$

Pour rappel, dans cette dernière équation on néglige les charges libres, c'est-à-dire que l'on considère le ZnO comme un diélectrique. Il est très important de remarquer que l'équation 79 ne dépend pas de la coordonnée z , ce qui entraîne une indépendance en z du potentiel V . Cela signifie physiquement que le potentiel généré est uniforme suivant la direction z , excepté dans les zones où des efforts sont appliqués au nanofil (aux extrémités). En effet, l'expression analytique des contraintes et déplacements, et donc du potentiel, ne peut être évaluée qu'en dehors de ces endroits d'après le principe de Saint Venant. L'indépendance du potentiel en z et la distribution du potentiel au sein du NF suggère que le NF se comporte qualitativement comme un condensateur plan constitué de deux plaques métalliques.

A partir des équations 79 et 80 on obtient l'expression de V en coordonnées polaires (r, θ) [77]:

$$V = \begin{cases} \frac{1}{8\kappa_{\perp}} \frac{F}{EI_{xx}} [2(1+\nu)e_{15} + 2\nu e_{31} - e_{33}] \left[\frac{\kappa_0 + 3\kappa_{\perp}}{\kappa_0 + \kappa_{\perp}} \frac{r}{R} - \frac{r^3}{R^3} \right] R^3 \sin\theta; & \text{pour } r < R \\ \frac{1}{8\kappa_{\perp}} \frac{F}{EI_{xx}} [2(1+\nu)e_{15} + 2\nu e_{31} - e_{33}] \left[\frac{2\kappa_{\perp}}{\kappa_0 + \kappa_{\perp}} \frac{R}{r} \right] R^3 \sin\theta; & \text{pour } r \geq R \end{cases} \quad \text{équation 81}$$

Avec $\kappa_{11} = \kappa_{\perp}$ la constante diélectrique dans le plan de coupe perpendiculaire à l'axe du nanofil, et κ_0 la permittivité diélectrique du vide.

On en déduit que les extrémums (minimum ou maximum) du potentiel se trouve à la surface du nanofil ($r=R$) et du côté en compression et en extension ($\theta=\pm 90^\circ$), respectivement :

$$V_{max} = \pm \frac{1}{\pi E \kappa_0 + \kappa_{\perp}} \frac{F}{EI_{xx}} [2(1+\nu)e_{15} + 2\nu e_{31} - e_{33}] \frac{1}{R} \quad (r = R) \quad \text{équation 82}$$

Dans le cadre de la mécanique linéaire, la déflexion maximale (flèche) d'une poutre encastree est reliée à la force appliquée à l'extrémité libre de celle-ci par la relation suivante :

$$f_{max} = \frac{FL^3}{3EI_{xx}} \quad \text{équation 83}$$

Cette expression est vraie dans le cas d'une flexion faible, c'est-à-dire, pour $f_{max} \leq R$. Il est alors possible d'écrire l'équation 82 sous la forme :

$$V_{max} = \pm \frac{3}{4(\kappa_0 + \kappa_{\perp})} [2(1 + \nu)e_{15} + 2\nu e_{31} - e_{33}] \frac{R^3}{L^3} f_{max} \quad \text{équation 84}$$

Cette dernière équation nous montre que pour une déformation donnée ($f_{max}=\text{constante}$), la valeur maximale du potentiel piézoélectrique est proportionnelle au cube du rapport d'aspect R/L du nanofil. Dans la littérature [77], [79], [80], des valeurs consensuelles pour les dimensions du nanofil et de la force ont été adoptées de façon à permettre des comparaisons de résultats : un diamètre de 50 nm pour une longueur de 600 nm et une force appliquée de 80 nN. Dans ce cas, on obtient une contrainte en traction maximale de 3,9 GPa, une flèche de 145 nm correspondant à une déformation de 3% et une valeur maximale du potentiel piézoélectrique de 0,28V. La figure 23 montre une image du profil de piézopotential généré par le modèle analytique dans une section transversale du nanofil. On rappelle que d'après ce modèle analytique, le potentiel ne dépend pas de la coordonnée en z tant qu'on reste loin des zones d'encastrement et de chargement mécanique.

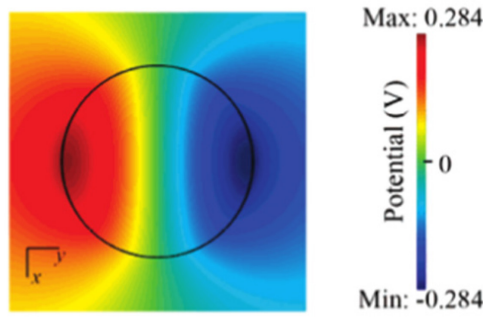


Fig.23 Distribution du potentiel électrique d'un nanofil en ZnO de diamètre $d=50$ nm et de longueur $L=600$ nm soumis à une force de flexion $F=80$ nN. La figure montre la cartographie du potentiel dans une section transversale donnée par le modèle analytique de l'équation 81. Image adaptée de [77].

2. Etat de l'art des simulations par éléments finis sur un nanofil

Dans cette section nous allons passer en revue l'état de l'art des modèles et simulations statiques portant sur la réponse piézoélectrique d'un seul nanofil. Elles ont principalement été effectuées avec le logiciel COMSOL® Multiphysics.

Nous allons nous concentrer sur 2 types de modèles essentiellement : les modèles d'un nanofil vertical seul encasté à sa base, et ceux comportant des éléments d'environnement du nanofil, tels que des électrodes. Pour ces deux cas, analysés dans les sous-sections 2.1 et 2.2, le nanofil en ZnO est considéré comme un matériau diélectrique, c'est-à-dire que l'on ne va pas tenir compte de l'aspect semi-conducteur. Nous concluons cet état de l'art en nous intéressant à un cas où l'effet semiconducteur est pris en compte (sous-section 2.3).

2.1 Nanofil piézoélectrique vertical encasté à sa base

Il existe différents modèles numériques dans la littérature décrivant la réponse piézoélectrique d'un nanofil en flexion, par exemple les travaux publiés par Y. Gao *et al.* [77] ou M. A. Schubert *et al.* [80]. Il s'agit de simulations effectuées par la méthode des éléments finis (FEM) permettant de visualiser et quantifier la distribution du potentiel piézoélectrique généré au sein du nanofil. Dans ces études datant de 2007 et 2009, les conditions adoptées ($D=50$ nm, $L=600$ nm, encastrement à la base, base du nanofil à la masse, force de 80 nN selon l'axe y) et les profils et valeurs du potentiel obtenues sont conformes aux résultats présentés dans le paragraphe précédent ($\sim 0,3$ V à distance des points de forte contrainte, pas de dépendance en z).

La figure 24 récapitule les résultats publiés par ces groupes. Les figures 24a, c et d montrent une cartographie en 2D du profil de potentiel dans la section verticale médiane du nanofil [80], [81]. La figure 24b compare la forme du potentiel électrique obtenue par le biais du modèle analytique (en rouge) et de la simulation (en bleu) le long d'une ligne de la section horizontale du nanofil [77]. Ces figures montrent d'une part la bonne concordance entre le modèle analytique et le calcul numérique, et d'autre part la cohérence des différents résultats obtenus. L'isopotential sur la quasi-totalité de la longueur du fil est bien visible, avec des singularités aux points d'application de la force (haut du nanofil) et des réactions liées à l'encastrement (bas du nanofil).

Il est intéressant de remarquer l'existence d'une région d'inversion du piézopotential à la base du nanofil. Du fait du principe de Saint Venant, le modèle analytique ne décrivait pas l'allure du potentiel dans cette région du nanofil. En effet, les composantes des tenseurs de contraintes (ou déformations) calculées sont valables dès que la distance d'une section par rapport au point d'application de la charge est supérieure à la dimension caractéristique de la section. Ceci exclu donc la partie supérieure où la force est appliquée, ainsi que la base du nanofil encastree où il y a apparition des réactions. Plus précisément il y a apparition d'un moment fléchissant et d'une force dont la magnitude est la même que celle appliquée en haut du nanofil mais dont le sens est inverse, créant des contraintes importantes à cet endroit. Ce sont ces réactions qui sont à l'origine de la zone d'inversion du potentiel à la base du nanofil et qui expliquent sa valeur élevée, qui atteint une valeur de l'ordre de 0,4 V.

Cette région d'inversion de potentiel est largement discutée dans la littérature, mais il n'existe pas à ce jour d'explication consensuelle à son existence ni à son comportement en fonction de l'évolution des paramètres du problème dans la pratique. L'un des enjeux de cette thèse consistera justement à vérifier cette prédiction théorique et à exploiter cette singularité à des fins d'applications capteurs.

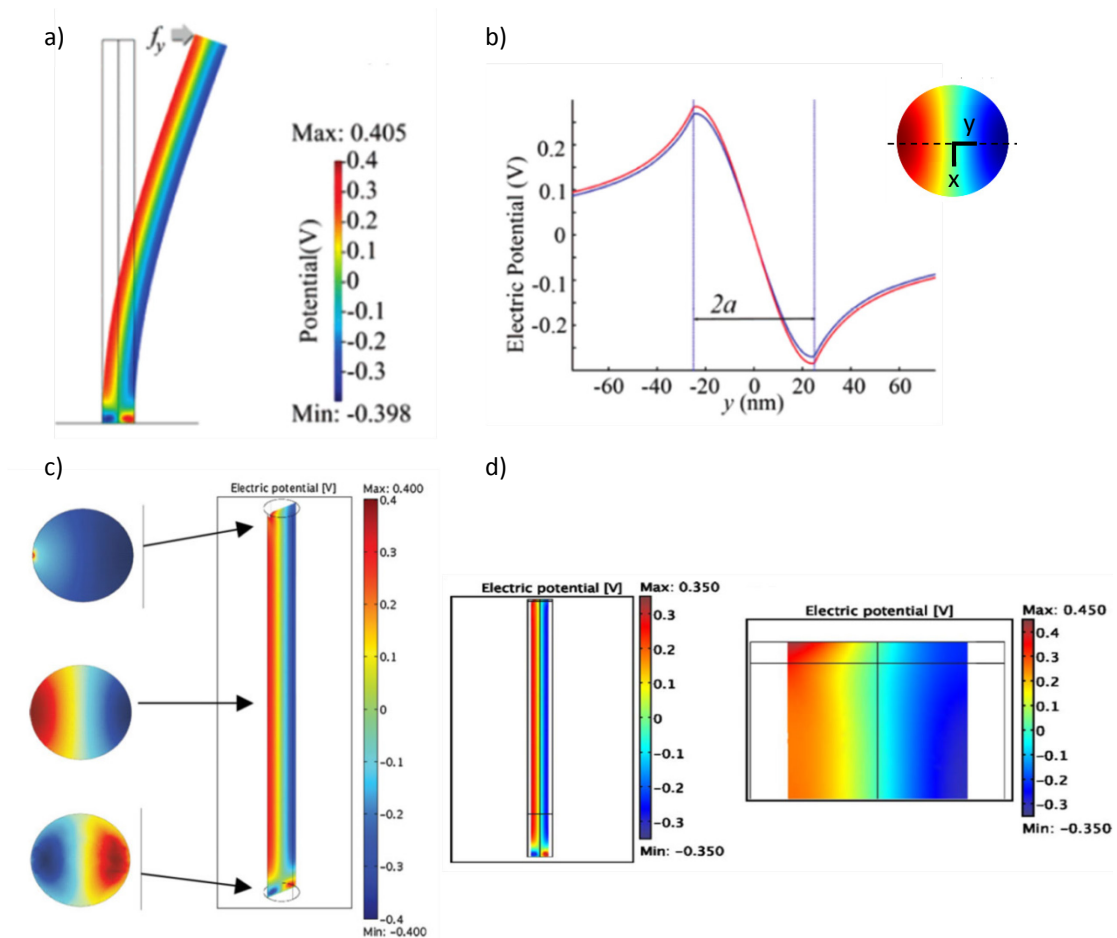


Fig.24 Cartographie du potentiel électrique d'un nanofil en ZnO de diamètre $d=2a=50$ nm et de longueur $L=600$ nm soumis à une force de flexion $F=80$ nN. a) cartographie du piézopotential dans la section verticale médiane du nanofil. b) Comparaison des profils de potentiel suivant une ligne passant par le milieu de la section transversale du nanofil (en bleu le modèle

numérique et en rouge le modèle analytique), montrant un écart de l'ordre de 6% entre les deux [77]. c) Distribution du piézopotential le long du NF obtenue par M. Alexe et al. [81]. Et d) profil obtenu par M. A. Schubert et al. [80].

2.2 Nanofil piézoélectrique vertical avec des électrodes

Certains auteurs incluent de plus l'implémentation d'électrodes au contact du nanofil, en vue d'exploiter les effets induits par les charges de l'effet piézoélectrique. C. Falconi et al. ont investigué l'effet sur le piézopotential du positionnement d'électrodes en or sur un nanofil [79].

La figure 25 illustre 4 cas différents de positionnement des électrodes. Lorsque l'électrode est très petite ou fine devant les dimensions de la structure, il est clair que le potentiel généré ne sera pas significativement modifié par sa présence (Fig. 25a). En revanche, plus les dimensions des électrodes sont conséquentes et plus le piézopotential sera perturbé, ce qui est le cas lorsqu'une électrode relativement épaisse est placée en haut du nanofil (Fig. 25b). Dans ce cas, la différence de potentiel entre les électrodes haute et basse (celle-ci étant mise à la masse) est de 0 V car le potentiel est globalement nul sur l'ensemble de la section du nanofil. Si la dimension de l'électrode haute est réduite (25 nm x 25 nm x 10 nm), le piézopotential est légèrement modifié, et à nouveau la différence de potentiel entre les deux électrodes est nulle du moment que l'électrode est radialement aligné sur l'axe central du nanofil (Fig. 25c). De toute évidence et comme C. Falconi le précise, dans ces modèles, la réalisation technologique de ces dispositifs n'a pas été prise en compte.

La Fig. 25d en revanche revêt un intérêt particulier. Dans ce dernier cas, les électrodes ont été disposées de part et d'autre de la base du nanofil. La différence de potentiel entre les deux électrodes atteint une valeur de 6 V. Cette valeur pourrait s'expliquer par les contraintes supplémentaires que les électrodes vont induire à la base du nanofil, provoquant une augmentation locale du potentiel, en particulier dans la zone d'inversion du potentiel concernée ici. On remarque aussi que le potentiel dans les électrodes a la même polarité que le piézopotential de la région d'inversion de potentiel à laquelle elles sont juxtaposées. On rappelle que les simulations précédentes ont montré que la valeur du piézopotential est généralement plus élevée dans cette zone que dans le reste du nanofil, ce qui ajoute encore à l'intérêt de la configuration.

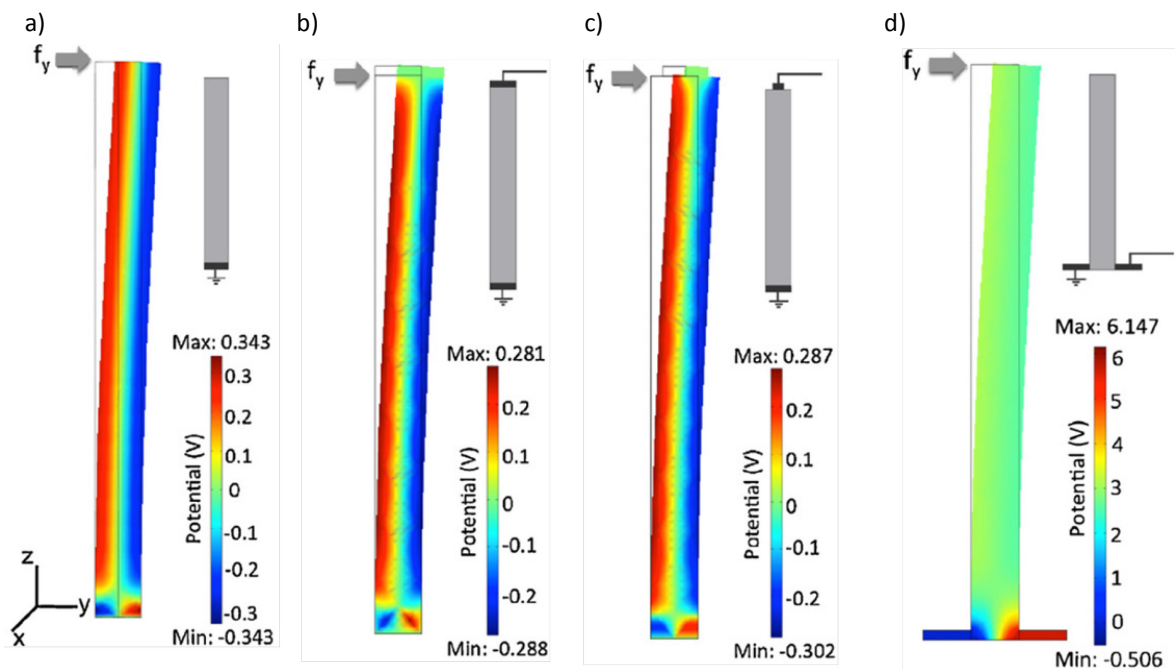


Fig.25 Cartographies du piézopotential généré dans différentes configurations où des électrodes ont été accolées au nanofil : a) électrode d'épaisseur négligeable en bas du nanofil. b) Electrodes basse d'épaisseur négligeable et électrode haute d'épaisseur 10 nm couvrant toute la surface du nanofil. c) Electrode basse d'épaisseur négligeable et petite électrode au centre de la surface haute d'épaisseur 10 nm. d) Electrodes placées de part et d'autre à la base du nanofil, d'épaisseur 10 nm. Images adaptées de [79].

Cette étude semble confirmer l'intérêt de positionner les électrodes près de la base du nanofil pour exploiter l'effet piézoélectrique. C'est la configuration sur laquelle nous nous sommes concentrés dans la suite de cette thèse.

2.3 Couplages des effets piézoélectrique et semiconducteur du ZnO

Comme nous l'avons détaillé au chapitre I, le ZnO présente aussi des propriétés semi-conductrices. Cela se traduit par l'apparition de charges libres de différentes origines dans le matériau. On comprend bien dès qu'en présence d'électrons/trous libres dans le matériau piézoélectrique, on va assister à une redistribution des porteurs de charges sous l'influence d'un champ électrique dû à la polarisation piézoélectrique.

Le dopage intrinsèque du matériau peut être lié à plusieurs types de défauts cristallins (c.f. chapitre I section 2). Dans un souci de simplification, nous allons considérer qu'il n'y a qu'un seul niveau de donneurs dont le niveau d'énergie se situe à $\Delta E_D = E_C - E_D = 35$ meV dans le ZnO de type n. Ainsi, à température ambiante, tous les porteurs de charge seront ionisés, donnant lieu à des charges libres dans la bande de conduction et à des impuretés ionisées (charges fixes) sur le niveau donneur. On note n , N_D et N_D^+ les concentrations d'électrons libres dans la bande de conduction, la concentration d'impuretés et la concentration d'impuretés ionisées dans la bande interdite, respectivement. Les équations 41 et 80 deviennent :

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{libres} = -qn + qN_d^+ \quad \text{équation 85}$$

$$\rho_p - qn + qN_d^+ = \nabla \cdot (\kappa_{mn} E_n) = \nabla \cdot [\kappa_{mn} (-\vec{\nabla} V)] \quad \text{équation 86}$$

A l'équilibre thermodynamique, la redistribution des porteurs de charges est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$n = N_C F_{1/2} \left(-\frac{E_C - E_F}{KT} \right) = \frac{N_C}{1 + \exp \left(\frac{E_C - E_F}{KT} \right)} \quad \text{équation 87}$$

$$\text{avec } N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e KT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$N_D^+ = N_D \left(1 - F_{1/2}(E_D) \right) = \frac{N_D}{1 + \exp \left(\frac{E_F - E_D}{KT} \right)} \quad \text{équation 88}$$

Où N_C représente la densité effective d'états de la bande de conduction, h est la constante de Planck, K la constante de Boltzmann et m_e est la masse effective de l'électron.

Lorsqu'on impose une flexion au nanofil, la bande de conduction est déformée. Deux contributions principales entrent alors en jeu : l'énergie électrostatique (piézopotential) et le potentiel de déformation (contrainte). La déformation de la bande de conduction est donnée par la somme de ces deux contributions :

$$\Delta E_C = E_C - E_{C0} = -qV + \Delta E_C^{deform} = -qV + a_c \frac{\Delta V}{V} \quad \text{équation 89}$$

E_{C0} représente le niveau de la bande de conduction lorsque le nanofil n'est soumis à aucune déformation. D'autre part, le piézopotential V a comme effet de déplacer le niveau local du bas de la bande de conduction suivant le signe de celui-ci : vers le bas ou vers le haut pour un piézopotential positif ou négatif, respectivement. D'autre part, le terme ΔE_C^{deform} correspond à la déformation de la bande sous l'influence de la flexion : il est le produit du changement relatif de volume et d'une constante ($a_c = -6,05$ eV [82]). Cette constante englobe les deux effets prédominants conduisant à un changement de la résistance électrique avec la déformation (piézorésistance) [83].

Dans le cas particulier d'un matériau isotrope, le changement de volume relatif peut être exprimé comme :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1 - 2\nu}{E} \text{Tr}(\tilde{\sigma}) \quad \text{équation 90}$$

Compte tenu du tenseur de contraintes dans le cas d'étude d'un nanofil en flexion («équation 75), cette expression devient :

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{1 - 2\nu}{E} \left[\frac{F(L - z)}{I_{xx}} y \right] \quad \text{équation 91}$$

Les équations 89 et 91 sont fondamentales puisqu'elles expriment le couplage entre les propriétés mécaniques, piézoélectriques et semi-conductrices.

Y. Gao *et al.* ont effectué des simulations s'intéressant à l'impact du niveau de dopage sur le piézopotential. La base de leur modèle est celle décrite dans la section 2.1, à laquelle ils ont ajouté la propriété semiconductrice du ZnO. Ils ont également introduit un substrat fait du même matériau que le nanofil (et qui est considéré comme un vaste réservoir d'électrons) [82]. La figure 26 illustre leurs résultats : dans un cas le nanofil est considéré comme ayant un comportement diélectrique-piézoélectrique (Fig. 26a et b) et dans l'autre cas le nanofil possède une valeur modérée en concentration de donneurs de l'ordre de 10^{17}cm^{-3} (Fig. 26c et d).

Ces résultats montrent que le piézopotential du côté du nanofil en extension passe de 0,3 V (Fig. 26a) à moins de 0,05 V (Fig. 26b) lorsqu'on prend en compte l'aspect semiconducteur du ZnO. En revanche, le potentiel du côté en compression (piézopotential négatif) n'est pas impacté de manière significative. Le masquage du piézopotential est dû au mouvement d'électrons libres qui vont désertir la zone en compression du nanofil et qui vont s'accumuler du côté en extension. La diminution du potentiel positif est donc due à un phénomène de masquage de la charge piézoélectrique par les charges libres. Dans la partie du nanofil en compression, une zone de déplétion en électrons se forme et leur concentration devient négligeable par rapport à la densité de charges piézoélectriques ainsi que par rapport à la densité d'espèces ionisées.

Si on évalue la concentration de charges piézoélectriques à partir de l'équation 79 ($R=25 \text{ nm}$, $L=600 \text{ nm}$ et $F=80 \text{ nN}$) on obtient une valeur de $\rho_p^{y=R}/q \sim 8,8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ à proximité de la paroi du nanofil ($y=25 \text{ nm}$). Il en résulte que pour le niveau de dopage $N_D=10^{17} \text{cm}^{-3}$, la densité de charge piézoélectrique ne peut pas être totalement masquée. Cependant pour des valeurs supérieures, de l'ordre de 10^{18}cm^{-3} , il peut y avoir une neutralisation totale du piézopotential.

Dans [84], G. Mantini *et al.* ont regardé la dépendance du potentiel piézoélectrique en fonction de la concentration de donneurs, de la force appliquée et des paramètres géométriques (même repère et mêmes conditions que celles décrites dans la section 1). De manière cohérente avec ce qui précède, ils ont également observé que le piézopotential positif dans le côté en extension était moins sensible que dans le côté en compression (potentiel négatif) à la variation de concentration de donneurs N_D , et que pour une valeur de $N_D=5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ le potentiel était presque totalement masqué (Fig. 26e). Pour une concentration de donneurs fixée à $N_D=10^{17} \text{cm}^{-3}$, l'influence de la force appliquée montre que la magnitude du piézopotential dans la zone en compression augmente et passe de $\sim -0,1 \text{ V}$ à $-0,7 \text{ V}$ lorsque la force appliquée passe de 40 nN à 140 nN (Fig. 26f). Toujours en gardant la même valeur pour N_D avec $F=80 \text{ nN}$, une variation de la longueur du nanofil entre 200 et 1000 nm n'a pas d'influence sur le piézopotential. En revanche, une variation du rayon R entre 25 et 100 nm ($L=600 \text{ nm}$) conduit à une diminution drastique du potentiel lorsque R augmente (Fig. 26g). Il est à noter que l'augmentation de la valeur du rayon diminue l'amplitude relative de la déformation subie par le nanofil, pour une valeur constante de la force appliquée.

La principale conclusion de ces deux études est la mise en évidence d'une valeur seuil de la concentration de donneurs à partir de laquelle le piézopotential est masqué (pour la configuration géométrique analysée). En effet, si $N_D > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ il est fort probable que le potentiel piézoélectrique au sein du nanofil soit complètement masqué par les porteurs de charges libres.

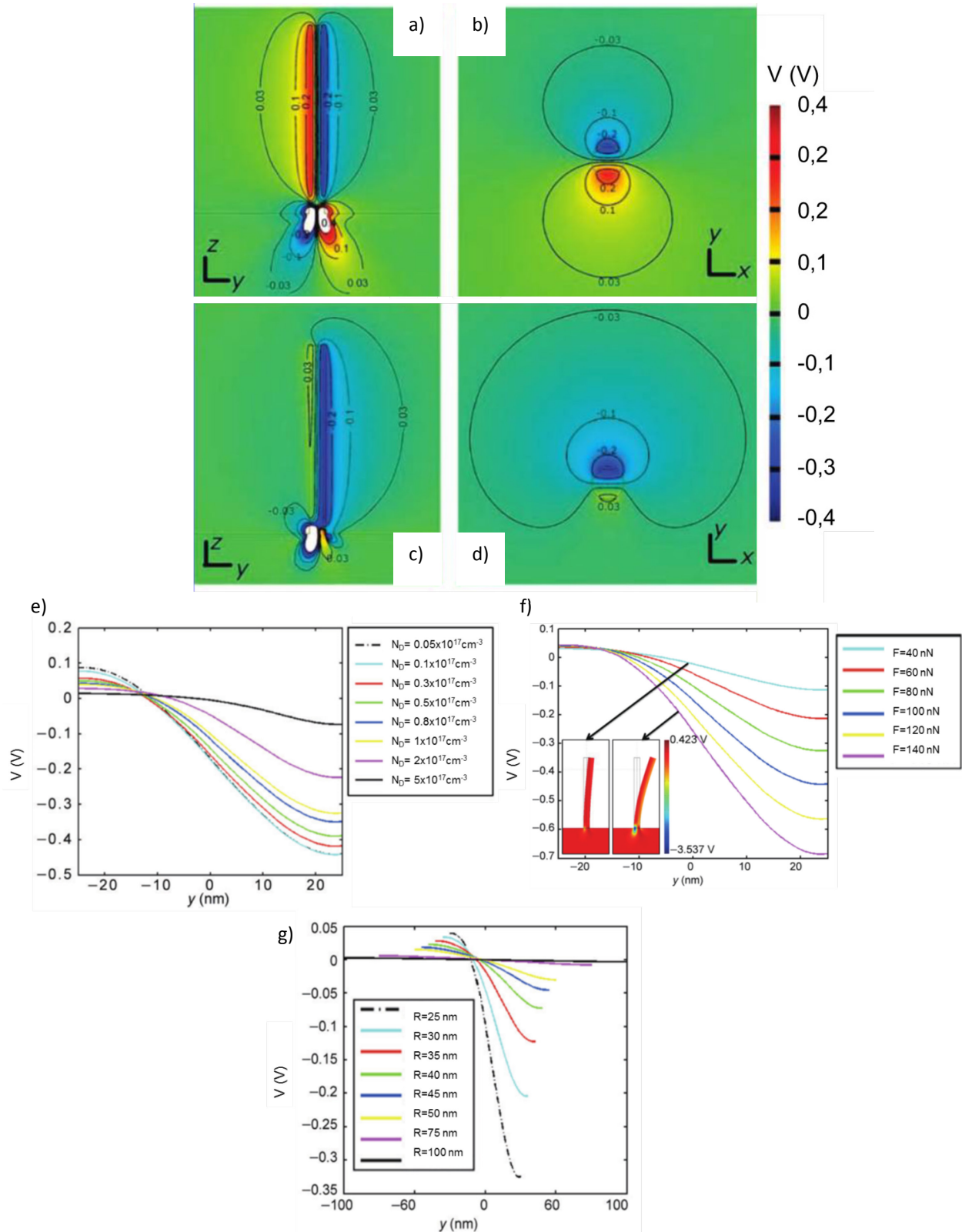


Fig.26 Simulations du piézopotential obtenu dans un nanofil en ZnO soumis à une flexion : a) et b) cartographies dans les sections verticale et horizontale du nanofil du piézopotential généré, dans le cas où le nanofil est considéré comme un milieu diélectrique (aspect semi-conducteur négligé). c) et d) cartographies dans les sections verticale et horizontale du nanofil dans le cas où la propriété semiconductrice à 300 K du nanofil est prise en compte, avec une concentration de donneurs

$N_D=10^{17}\text{cm}^{-3}$. Profil du potentiel piézoélectrique le long d'une section horizontale située à $z=400\text{ nm}$ pour : e) différentes concentrations de donneurs comprises entre $0,05 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3} < N_D < 5 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ($F=80\text{ nN}$); f) différentes forces appliquées entre $40\text{ nN} < F < 140\text{ nN}$ ($N_D = 10^{17}\text{ cm}^{-3}$, $R= 25\text{ nm}$ et $L= 600\text{ nm}$) et g) différentes valeurs du rayon du nanofil comprises entre $25\text{ nm} < R < 100\text{ nm}$ ($F=80\text{ nN}$, $L=600\text{ nm}$ et $N_D=10^{17}\text{ cm}^{-3}$). Images adaptées de [82] et [84].

Dans cette section nous avons passé en revue l'état de l'art existant sur les simulations d'un nanofil en flexion pour analyser sa réponse piézoélectrique sous différentes conditions. Malgré des comportements spécifiques liés à la présence d'électrodes ou de dopants, on constate que les profils de potentiels sont relativement similaires dans tous les cas présents.

Sur la base de ces résultats existants, nous avons donc cherché à complexifier le modèle afin d'introduire la notion de « dispositif piézoélectrique ». Avant de présenter ces résultats du modèle augmenté, il convient de faire une précision concernant les effets non-linéaires (ou de second ordre).

3. Non-linéarité géométrique et non-linéarité piézoélectrique

Dans cette partie nous allons aborder de manière succincte les écarts induits sur les simulations lorsque des phénomènes non-linéaires sont pris en compte. En effet, les problèmes en mécanique peuvent comporter plusieurs types de comportements non-linéaires, par exemple :

- Non-linéarité géométrique
- Non-linéarité due aux lois de comportement
- Problèmes de frottement (conditions aux limites)

Dans cette partie, je vais donner une définition et une description des deux premiers types de comportement non-linéaire évoqués précédemment, et la façon dont ils affectent qualitativement les résultats présentés lors des sections précédentes de ce chapitre.

3.1 La non-linéarité géométrique

La non-linéarité géométrique est tacitement admise dans la plupart de problèmes mécaniques. Dans cette approche les déformations des structures soumises à des faibles forces (ou contraintes) sont considérées comme linéaires. Les équations de l'équilibre sont formulées dans un état de zéro déformation et ne sont pas mises à jour au fur et à mesure que la déformation a lieu. Cela peut paraître aberrant, cependant pour la plus part des problèmes en ingénierie les déformations sont tellement faibles que l'écart à la géométrie initiale peut passer inaperçu. La faible erreur introduite en ignorant ces déformations de la géométrie est justifiée par la complexité mathématique ajoutée au problème par une théorie plus sophistiquée. C'est la principale raison pour laquelle beaucoup d'analyses sont effectuées sous l'hypothèse de linéarité géométrique. Cependant, lorsque les contraintes ou les déformations imposées sont très importantes, les structures se trouvent dans un régime de déformation non-linéaire, et le cadre mentionné auparavant n'est plus valable : il faut prendre en compte la non-linéarité géométrique. En conséquence, l'analyse du cas des nanofils en flexion doit être effectuée sous ce régime.

Notre équipe, en collaboration avec l'IMEP-LaHC s'est déjà penchée sur cette question [85], [86]. En effet, le logiciel COMSOL offre la possibilité d'utiliser un solveur pour les cas de non-linéarité géométrique. Ainsi, en se servant de ce solveur pour le problème d'un nanofil encastré à sa base et fléchi à son extrémité haute par une force extérieure (mêmes conditions que celles décrites dans la sous-section 3.2.1, c'est-à-dire, $L=600\text{ nm}$, $R= 25\text{ nm}$ et $F= 80\text{ nN}$), les résultats montrent un écart avec la distribution du piézopotential au sein du nanofil. Ceci peut être mieux visualisé sur les figures 27a et b, qui correspondent aux cartographies du piézopotential dans la section verticale médiane du nanofil dans le cas d'une modélisation géométrique linéaire et non-linéaire, respectivement. On constate que les profils du piézopotential n'est plus symétrique du côté en extension et du côté en compression du nanofil (Fig. 27c), et que la différence des profils est plus prononcée lorsque l'on se situe plus proche de l'extrémité haute du nanofil. Ce changement dans la distribution serait expliqué par une redistribution des contraintes au sein du nanofil. Ceci se traduirait par une modification de la forme du tenseur

de contraintes, et d'après les relations liant les composantes de ce tenseur à la distribution de la charge piézoélectrique générée dans le nanofil, une modification de la distribution du piézopotential en découle aussi. Les profils du piézopotential suivant une ligne passant par le milieu de la section transversale du nanofil à mi-hauteur sont comparés dans la figure 27d. Il est constaté que le profil correspondant au cas de l'analyse avec la non-linéarité géométrique est décalé vers le bas par rapport au cas linéaire, cependant l'allure reste très similaire. La figure 27e illustre l'évolution piézopotential positif maximum (côté en extension) en fonction de la force appliquée pour les cas linéaire et non-linéaire. Il est observé que la divergence commence à avoir lieu pour une force appliquée de l'ordre de 20 nN. C'est grâce à cette figure qu'il est possible d'estimer à partir de quel moment il faut utiliser un modèle linéaire ou non-linéaire (pour une géométrie de dimensions fixes).

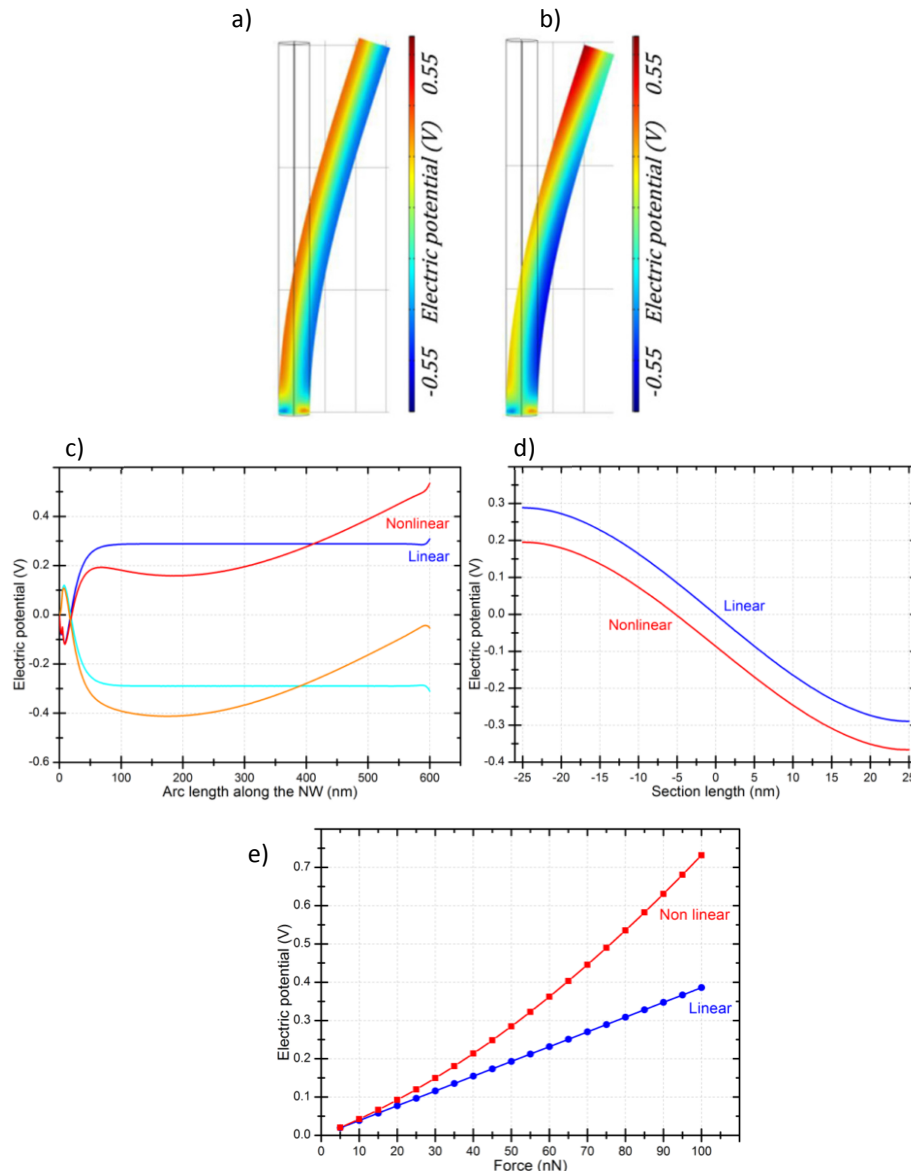


Fig.27 Cartographie du potentiel électrique de la section verticale médiane d'un nanofil de diamètre=50 nm et de longueur $L=600$ nm soumis à une force de flexion de 80 nN : a) dans le cas linéaire géométrique et b) non-linéaire géométrique. c) Evolution du profil du potentiel électrique le long des côtés en extension et en compression. d) Evolution du potentiel piézoélectrique suivant une ligne passant par le milieu de la section transversale du nanofil à mi-hauteur. e) Potentiel électrique positif maximum du côté en extension en fonction de la force appliquée. Images adaptées de [86].

Il ne faut pas laisser de côté que la prise en compte de la non-linéarité géométrique sous COMSOL augmente les ressources de calcul nécessaires pour effectuer les simulations. Ainsi, pour une structure relativement simple, comme le cas du nanofil seul, le temps de calcul peut passer au double (en fonction du nombre d'éléments compris dans le maillage), et on peut alors imaginer que dans le cas d'une structure plus complexe, comme c'est le cas des structures d'un pixel présentées avant, vont induire un temps de calcul très important.

Pour des calculs de tendance, comme ceux qui seront présentés dans la partie 4, l'hypothèse linéaire a donc l'avantage de la « rapidité ».

3.2 La non-linéarité piézoélectrique

De la même façon que la non-linéarité géométrique, les effets piézoélectriques de second ordre jouent un rôle important lorsque les valeurs des déformations sont importantes. Il s'agit d'un effet qui n'est pas beaucoup évoqué dans les simulations dans la littérature. En effet, la plupart de modèles se focalisent exclusivement sur le tenseur piézoélectrique de premier ordre (e_{ij}), et négligent une existence possible des effets d'ordre supérieur. Ces contributions d'ordre supérieur peuvent être écrites, allant jusqu'au second ordre, comme [87] :

$$P_i = \sum_{j=1}^6 e_{ij} \varepsilon_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^6 B_{ijk} \varepsilon_j \varepsilon_k \quad \text{équation 92}$$

avec B_{ijk} les coefficients de second ordre du tenseur piézoélectrique sous la notation de Voigt comportant 108 coefficients dans le cas le plus général.

Dans le cas particulier de la structure wurtzite, compte tenu des différentes symétries existantes, le nombre de coefficients différents de zéro se réduit à 17, dont 8 indépendants. En général, ces coefficients sont estimés à partir des méthodes de type *ab initio*.

La prise en compte de cette non-linéarité piézoélectrique peut induire des phénomènes importants dans les semiconducteurs, en particulier pour les composés III-V [88], ou encore sur les composés III-N avec une structure wurtzite [89]. Deux publications scientifiques relativement récentes analysent le cas du ZnO : [87] et [90]. Cependant, l'estimation des coefficients ne semble pas converger pour ces deux publications. Par exemple, pour la première, le coefficient B_{333} estimé est égal à $-14,1 \text{ C/m}^2$, alors que la deuxième il est estimé à $-5,59 \text{ C/m}^2$. Leur implémentation dans des modèles de type simulation comme celles effectuées ici nécessiterait l'utilisation de valeurs consensuelles, pour éviter que les résultats divergent entre eux. Cependant, Al-Zahrani *et al.* [90] ont montré l'influence de l'utilisation d'un modèle linéaire ou non-linéaire sur la polarisation piézoélectrique en fonction d'une combinaison de déformations parallèle et perpendiculaire (par rapport au plan basal de la structure cristalline). La figure 28a illustre leurs résultats. Le principal résultat constaté est que le modèle non-linéaire prédit une polarisation de valeur supérieure par rapport au cas linéaire. Ils ont utilisé leurs résultats pour évaluer le cas d'un nanofil de ZnO sous flexion. Leur résultat de la comparaison du modèle linéaire et non-linéaire dans une section transversale du nanofil est illustré sur la figure 28b. Cette cartographie montre l'évolution de la polarisation piézoélectrique dans le cas où la déformation perpendiculaire (parallèle) varie de $-2,8 \%$ à $+2,8 \%$ ($+2,8 \%$ à $-2,8 \%$). Le cas non-linéaire prédit dans ce cas un gradient de la polarisation allant de $-0,08 \text{ C/m}^2$ (côté en compression) à $+0,06 \text{ C/m}^2$ (côté en extension), alors que pour le modèle linéaire ce gradient passe de $-0,12 \text{ C/m}^2$ à 0 C/m^2 pour les même valeurs de déformation.

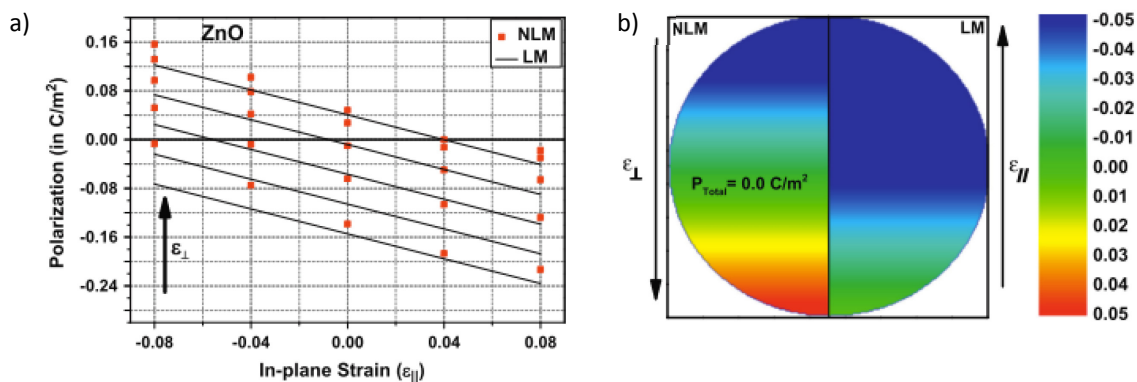


Fig.28 a) Comparaison de l'évolution de la polarisation piézoélectrique (C/m^2) pour des déformations comprises dans la fourchette $-0,08$ à $+0,08$ avec un modèle classique linéaire et non-linéaire. b) Cartographie de la polarisation piézoélectrique

(C/m²) dans la section transversale d'un nanofil de ZnO soumis à une flexion. La déformation perpendiculaire (parallèle) varie de -2,8 % à +2,8 % (+2,8 % à -2,8 %). Le résultat avec le modèle non-linéaire est donné sur la moitié de gauche et sur la moitié de droite pour le modèle linéaire. Images de [90].

Une étude plus récente de l'effet de la prise en compte du modèle non-linéaire sur une structure de type nanofil cœur-coquille dans le cas des matériaux III-V est investiguée en [91]. Il est abordé, par le biais des simulations, la façon dont la réponse piézoélectrique peut être améliorée considérablement en tenant compte de l'effet non-linéaire.

Bien que ces analyses qui calculent et utilisent les coefficients piézoélectriques de second ordre à l'aide des simulations et de calculs de type *ab initio*, l'inclusion de l'effet piézoélectrique non-linéaire nécessite encore plus d'investigation. D'une part, on a vu que les valeurs des coefficients piézoélectriques de second ordre annoncées par les différents groupes ne sont pas les mêmes. D'autre part, l'inclusion de l'effet piézoélectrique non-linéaire dans des modèles de type éléments finis (et comparables à ceux présentés dans la sous-section 2.1) n'a pas beaucoup été développé jusqu'à présent.

3.3 Conclusion sur les effets non-linéaires

Nous avons passé en revue deux effets non-linéaires qui ne sont pas souvent pris en compte lors des simulations. Ces deux phénomènes rentrent en jeu dans le domaine de grandes déformations. Nous avons vu que l'effet de la non-linéarité géométrique correspond au cas où la déformation mécanique de la structure est « mise à jour » au fur et à mesure que la structure est déformée sous l'influence d'une force extérieure. Cela induit notamment de changements dans la distribution du piézopotential dans le cas d'un nanofil en ZnO. La prise en compte de cet effet nécessite de plus de ressources, contribuant ainsi au détriment des temps de calcul, en fonction de la géométrie du modèle.

Par ailleurs, pour estimer l'effet piézoélectrique non-linéaire on fait appel à des méthodes de type *ab initio*. Le calcul des coefficients piézoélectriques non-linéaires peut être effectué. Cependant, les valeurs des coefficients ne convergent pas forcément, et leur implémentation dans des modèles comme ceux abordé en début de chapitre nécessite de recherches complémentaires.

On voit donc que lorsque l'on se trouve dans le domaine des grandes déformations, de phénomènes plus complexes rentrent en jeu. Ces phénomènes peuvent modifier de manière significative les résultats obtenus. Néanmoins, l'analyse de ces effets constituerait une étude en soi, qui dépasse largement le cadre de cette thèse. Pour obtenir des tendances, nous resterons dans le cas linéaire géométrique et piézoélectrique.

4. Extensions des simulations à un « dispositif » à 1 nanofil piézoélectrique vertical

4.1 Représentation d'un pixel

L'état de l'art résumé dans les sous-sections 2.1, 2.2 et 2.3 nous indique ce que l'on peut attendre comme réponse d'un nanofil en flexion dans les cas où :

1. Seuls les aspects diélectrique et piézoélectrique sont pris en compte.
2. La nature semi-conductrice du matériau est introduite.
3. L'environnement du nanofil est modifié par la présence d'électrodes.

Dans le cadre de ce projet de thèse l'objet que nous allons viser est un capteur de force ou de déplacement à base d'une matrice de nanofils piézoélectriques. Dans cet objet, chaque nanofil va jouer le rôle d'un pixel. Ceci permet d'obtenir des pixels de dimensions très petites et une très forte densité spatiale (capteur très haute

résolution). Cependant, cela pose bien évidemment la question de la connectique autour des nanofils. Cette question sera traitée spécifiquement au chapitre V.

Concernant la conception du pixel élémentaire, les cartographies du piézopotential montrent qu'il y a une forte concentration de charges piézoélectriques à la base du nanofil (au niveau de l'encastrement lorsque l'on considère le nanofil seul, ou bien à l'interface nanofil-substrat) et qui est induite par les contraintes générées sous l'effet d'une flexion. Il s'agit également de la zone d'inversion du piézopotential. Il semble donc judicieux d'y placer des électrodes pour espérer avoir une sensibilité plus importante, c'est-à-dire, un potentiel plus important pour une même force appliquée. La figure 29 illustre ce principe.

Afin de concevoir et intégrer un tel capteur, un certain nombre de questions doivent être adressées :

- i. Il faut avoir une compréhension approfondie du comportement piézoélectrique d'un pixel et prendre en compte les aspects technologiques impliqués dans sa fabrication.
- ii. Développer des procédés de microfabrication spécifiques pour l'intégration de nanofils dans le capteur tels que le dépôt de couches minces spécifiques (couche de germination pour les nanofils) ou encore la nano-structuration des substrats.
- iii. Implémenter un procédé de croissance de nanofils en vue de leur intégration sur des puces microélectroniques fabriquées en salle blanche.

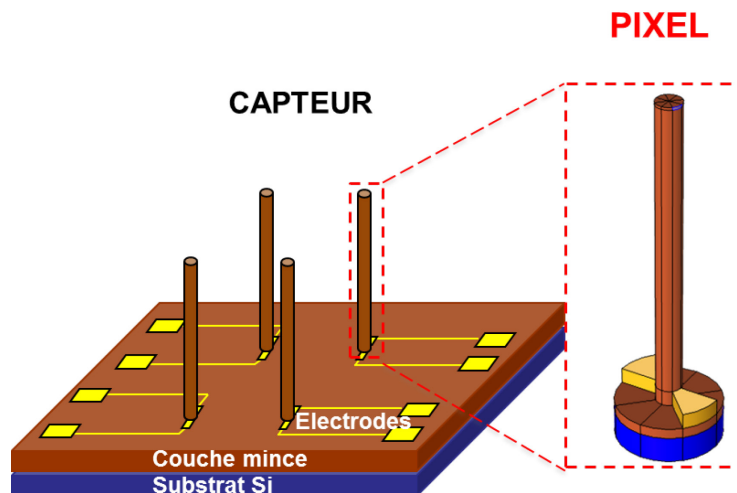


Fig.29 Schéma du capteur à base d'une matrice de nanofils piézoélectriques verticaux adressés individuellement, et illustration du concept de « pixel » (insert).

La suite de ce chapitre est consacrée à la description des effets physiques mis en jeu lors de l'actionnement du pixel par une force extérieure (point i ci-dessus). Nous y présenterons les résultats obtenus en simulation dans le but d'identifier la meilleure configuration du substrat et d'électrodes possibles autour du nanofil à l'aide de simulations par éléments finis (FEM) avec le logiciel COMSOL Multiphysics®. Ce logiciel permet de combiner plusieurs physiques dans un même problème. Nous avons effectué une analyse en mode statique du problème, donc en régime stationnaire.

Avant d'effectuer ces simulations, cinq étapes doivent être validées :

1. Le choix des modules physiques à utiliser.
2. Le choix d'une géométrie, en tenant compte des symétries possibles pouvant alléger la puissance de calcul nécessaire.
3. La sélection des matériaux et de leurs propriétés.

4. La conception d'un maillage en accord avec la géométrie comportant un grand nombre d'éléments aux endroits stratégiques, par exemple là où les contraintes sont le plus importantes.
5. Fixer les conditions aux limites.

Les modules que nous avons choisis pour effectuer les simulations sont le module mécanique de structures et le module de piézoélectricité, depuis regroupés dans un même module appelé module MEMS.

Nous avons choisi de garder une géométrie cylindrique pour le nanofil avec $R=25$ nm et $L=600$ nm pour pouvoir comparer les résultats à ceux mentionnés dans les sous-sections précédentes. Nous avons utilisé les propriétés du matériau massif pour le ZnO proposées par le logiciel COMSOL (tableau 10), en vérifiant que celles-ci étaient relativement consensuelles vis-à-vis de la littérature.

Coefficients élastiques et piézoélectriques du ZnO utilisés pour les simulations		
Symbol	Quantité	Unité
C_{11}	209.7	10^9 Pa
C_{33}	211.1	10^9 Pa
C_{44}	42.3	10^9 Pa
C_{13}	105.3	10^9 Pa
C_{12}	121.1	10^9 Pa
e_{31}	-0.56	Cm^{-2}
e_{33}	1.32	Cm^{-2}
e_{15}	-0.48	Cm^{-2}
K_{11}	8.54	1
K_{33}	10.20	1

Tableau 10. Coefficients linéaires élastiques et piézoélectriques du matériau massif du ZnO (structure wurtzite).

Les points 4 et 5 sont abordés dans ce qui suit.

4.2 Mise en place du modèle pour un nanofil seul

4.2.1 Validation des paramètres géométriques du problème

Tout d'abord nous avons cherché à effectuer des simulations avec un seul nanofil pour valider un modèle de base. Nous avons choisi dans un premier temps un maillage avec des éléments tétraédriques comportant 5551 éléments au total. La géométrie et le maillage sont montrés sur les figures 30a et b, respectivement.

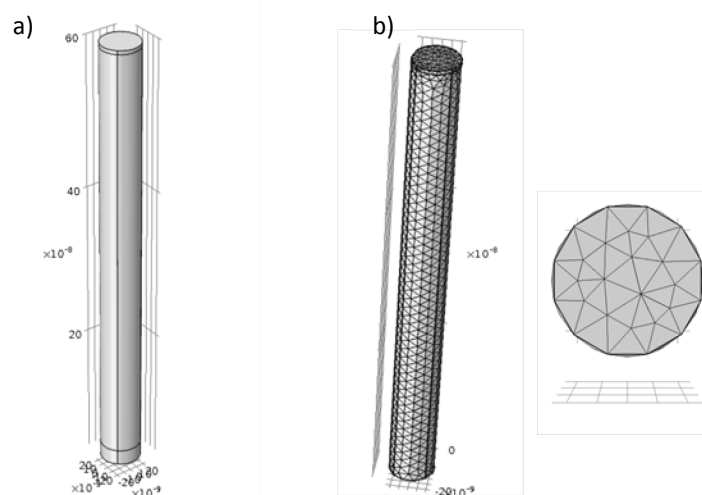


Fig.30 a) Géométrie du nanofil et b) maillage tétraédrique du nanofil (par défaut).

On rappelle l'importance du maillage (type d'éléments, nombre et taille), car plus le maillage est raffiné et moins on va observer de fluctuations dues à la taille de celui-ci, mais ceci aura pour conséquence d'augmenter les ressources de calcul nécessaires pour effectuer les simulations. Nous avons décidé de scinder le cylindre en

trois sous-domaines pour faciliter le maillage : (i) la base du NF, délimitée par un cylindre de hauteur 30 nm, (ii) le corps du nanofil de longueur 565 nm, et (iii) l'extrémité haute du nanofil avec une hauteur de 5 nm (Fig. 30a).

Les hypothèses du problème et les conditions aux limites (Fig. 31) sont les suivantes :

- La densité de porteurs libres dans le nanofil est considérée comme étant égale à zéro (matériau non dopé).
- La base du nanofil est encastrée et reliée à la masse électrique.
- La surface haute et les parois latérales sont libres de bouger.
- La force appliquée est de 80 nN. Nous avons fait en sorte que la force soit répartie sur une surface définie par un quart de la circonférence du cylindre et une hauteur de 5 nm, distribuant ainsi la force sur une superficie d'environ 200 nm², dans le but d'éviter d'avoir des points singuliers où les contraintes et le piézopotential soient très élevés.

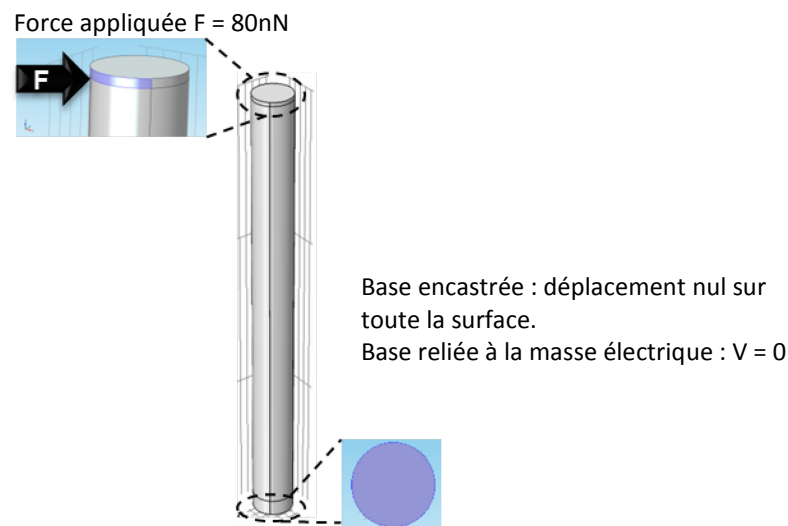


Fig.31 Conditions aux limites imposées au modèle : base du nanofil encastrée et reliée à la masse électrique, et force F appliquée à l'extrémité libre du nanofil.

Les cartographies du déplacement total et du potentiel piézoélectrique induits par la force de flexion dans le nanofil sont données sur la figure 32. La flèche du nanofil atteint une valeur de 129,42 nm, comme le montrent les cartographies 3D et 2D (section verticale) (Fig. 32a et b). Il est à remarquer qu'avec une telle valeur de déplacement, on doit se poser la question de la linéarité géométrique du problème [85]. Compte tenu de la discussion précédente sur les effets non-linéaires, nous allons faire l'hypothèse que l'approximation linéaire n'impacte pas de manière décisive l'analyse qualitative, et nous allons donc adopter un modèle linéaire comparable à ceux de la littérature.

Nous pouvons distinguer principalement trois zones de distribution du potentiel électrique dans le nanofil :

- I. La zone d'inversion du piézopotential (Fig. 32c et d) qui s'étend sur les premiers 30 nm du nanofil environ. On remarque que la valeur du potentiel V_y est maximale, autour de 400 mV.
- II. La zone où le piézopotential montre une valeur constante le long des côtés en extension et compression du nanofil. Sur ces côtés la valeur du piézopotential est de $\pm 290 \text{ mV}$ (Fig. 32e et f).
- III. La zone de l'extrémité libre, où le piézopotential est légèrement plus élevé du fait de l'application de la force F .

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [77], [80] et [81].

Il est important de noter que la hauteur de 30 nm de la première région du potentiel n'est pas fonction des paramètres géométriques choisis pour le modèle : c'est au contraire en constatant que cette hauteur variait peu autour de 30 nm que nous avons fixé la région basse comme étant un cylindre de hauteur 30 nm. Le résultat est similaire avec un cylindre de hauteur plus ou moins importante. Ce choix permet de faire un maillage structuré plus raffiné à cet endroit, comme on le verra par la suite.

Dans la partie à mi-hauteur du NF, le piézopotential est invariant par rapport à z et antisymétrique par rapport à l'axe y (du fait du sens de la force appliquée, c.f. Fig. 32e). Dans la zone proche de la fibre neutre du nanofil, le piézopotential varie de manière linéaire en fonction de y , tandis qu'à proximité du bord du NF la valeur sature (Fig. 32f). Ce comportement est bien prédit par l'équation 81.

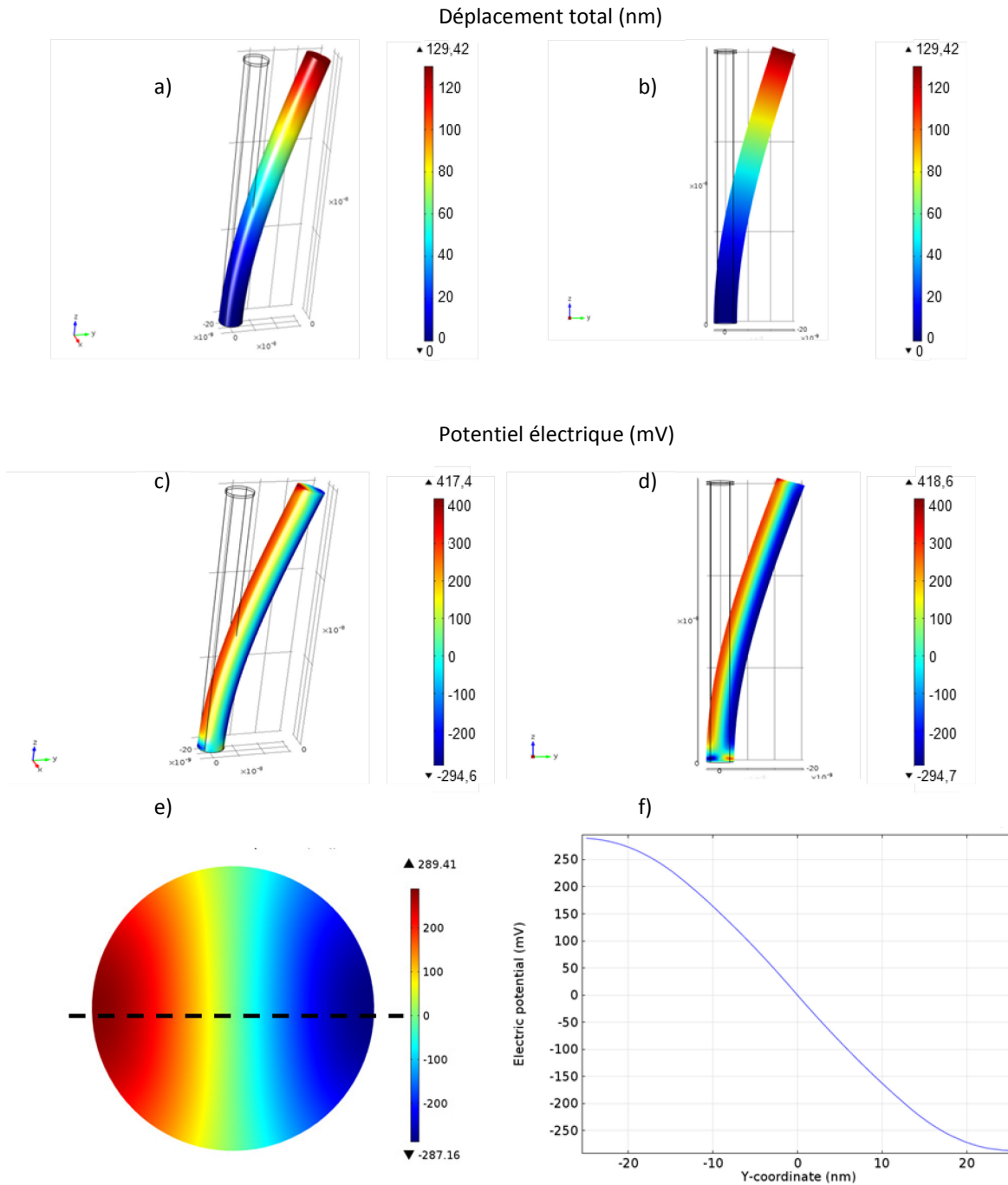


Fig.32 Résultats en simulation obtenus pour un nanofil en ZnO piézoélectrique en flexion, selon notre modèle de base : a) et b) cartographie 3D et 2D (section verticale médiane) du déplacement total. c) et d) Cartographies 3D et 2D du potentiel électrique généré. e) Cartographie 2D (section horizontale à $z = 300$ nm) du potentiel et f) profil de potentiel électrique suivant la ligne en pointillés en e).

La représentation des profils de piézopotential le long des côtés en extension ($y=-25$ nm) et en compression ($y=25$ nm) permet de rendre plus visibles les trois zones de distribution du potentiel (Fig. 33). On constate l'apparition de petites variations de la valeur du piézopotential, bien visibles dans la région dite « isopotentielle ». Ces sauts sont dus au maillage grossier qui a été utilisé dans un premier temps.

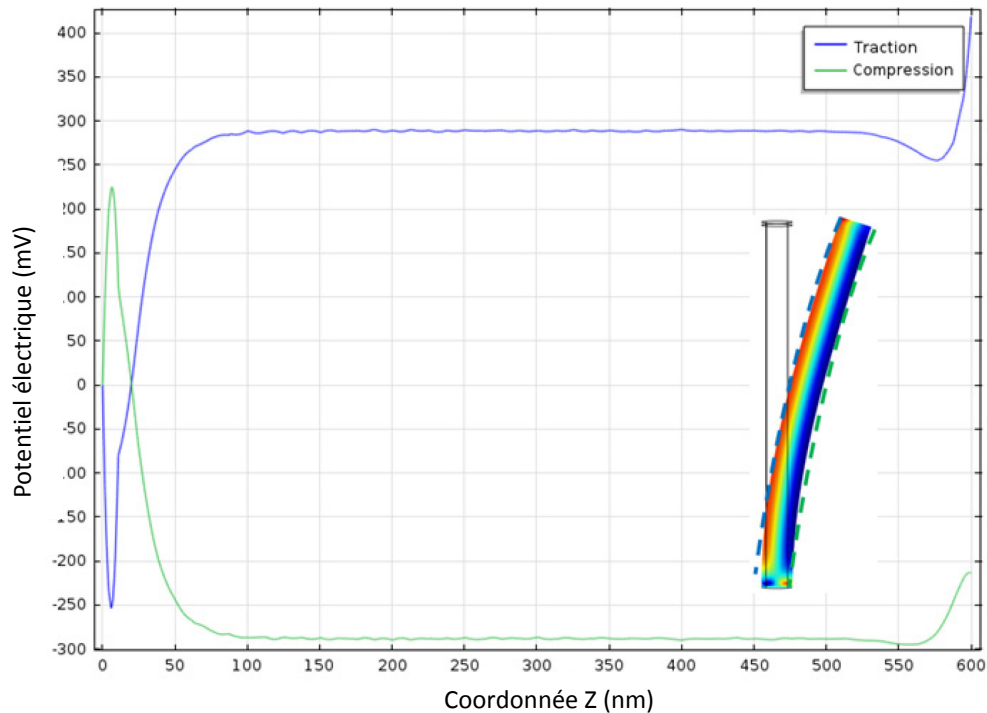


Fig.33 Profil du piézopotential le long des lignes tangentes au nanofil du côté en extension (courbe bleue) et compression (courbe verte) (schéma en insert).

Le logiciel COMSOL permet également d'avoir accès à la distribution des contraintes et des déformations dans le nanofil. La figure 34 permet de visualiser l'évolution des couples contrainte - déformation $\sigma_{zz} - \epsilon_{zz}$ (Fig. 34a et b) et $\sigma_{yy} - \epsilon_{yy}$ (Fig. 34c et d) le long des côtés en extension et compression. Les figures 34a, b, c et d montrent une bonne correspondance avec les composantes des tenseurs de contraintes et de déformations qui ont été calculées dans la section 1 (éq. 75 et 76).

Mis à part la composante σ_{yy} , qui d'après l'analyse théorique est supposée être nulle loin des points d'application des forces, les autres composantes suivent une relation globalement linéaire avec la coordonnée z . Les fluctuations de toutes les composantes à $z=0$ nm et $z=600$ nm s'expliquent par le principe de Saint Venant.

Nous observons aussi que les graphes montrent des sauts des valeurs de manière assez régulière qui sont en fait conséquence de la taille des éléments du maillage. La nécessité d'effectuer un maillage plus raffiné et plus adapté à la géométrie cylindrique du nanofil s'impose pour éviter ainsi d'avoir des artefacts.

Notre approche va consister à mailler simplement, préférer des éléments de type hexaèdres aux tétraèdres malgré leur grande versatilité. De par la nature de la géométrie modèle du nanofil, il est aussi possible d'effectuer un maillage par sous-domaines, en effectuant des extrusions des zones maillées et de faire des raffinements aux endroits clés, en veillant à ce que la distorsion ne dépasse jamais 5 (le rapport de la plus grande dimension sur la plus petite pour un élément de maillage). Ceci fait l'objet de la prochaine sous-section.

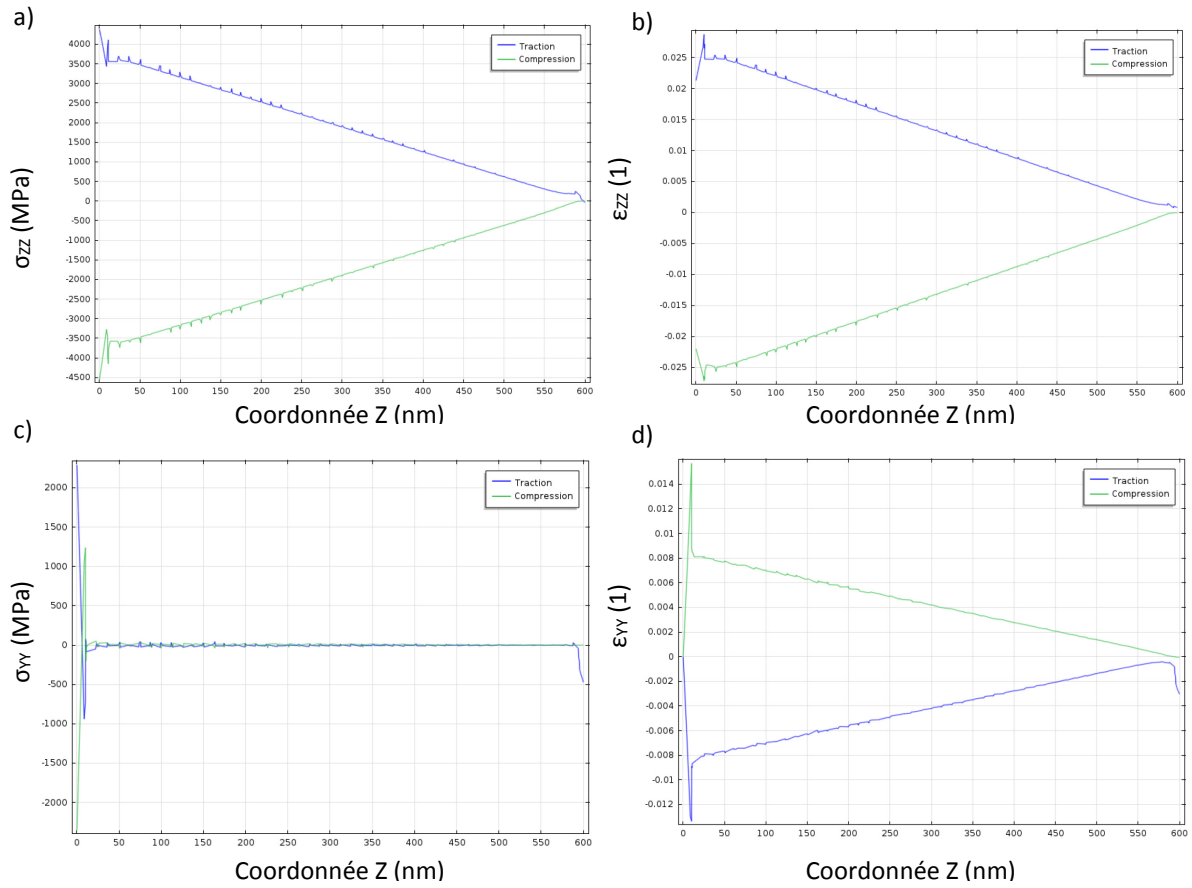


Fig.34 Graphes montrant le profil et l'évolution le long des côtés en extension (bleu, $Y=-25$ nm) et compression (vert, $Y=25$ nm) des composantes : a) σ_{zz} b) ε_{zz} c) σ_{yy} et d) ε_{yy} .

4.2.2 Influence du maillage

Nous allons définir différents maillages et allons comparer les résultats les plus remarquables pour évaluer leur pertinence vis-à-vis de la géométrie de notre problème.

Les figures 35a, b et c montrent une comparaison de deux maillages tétraédriques, le maillage actuel et un maillage raffiné à certains endroits, et un maillage hexaédrique qui est généré par l'extrusion du maillage de l'une des bases du nanofil suivant sa longueur. Pour évaluer leur pertinence, nous allons comparer la valeur des composantes du tenseur de contraintes à l'endroit où le gradient de contraintes est le plus important, c'est-à-dire près de la base du nanofil au niveau de l'encastrement. En l'occurrence, nous avons évalué les composantes à la coordonnée $z=5$ nm. Nous avons donc choisi de montrer les cartographies correspondant à cette section transversale du nanofil pour les composantes σ_{yy} (Fig. 35d, e et f) et σ_{zz} (Fig. 35g, h et i) car elles présentent les valeurs les plus élevées près de l'encastrement.

Les résultats montrent que lorsque l'on passe d'un maillage tétraédrique grossier à un maillage raffiné, les deux composantes σ_{yy} et σ_{zz} sont nettement améliorées (Fig. 35d, e et g, h). Toutefois il est encore possible de distinguer l'effet du maillage, en particulier sur la cartographie de la composante σ_{yy} . En revanche, on remarque que lors de l'utilisation d'un maillage avec des hexaèdres les cartographies des contraintes sont beaucoup plus uniformes (Fig. 35f et i).

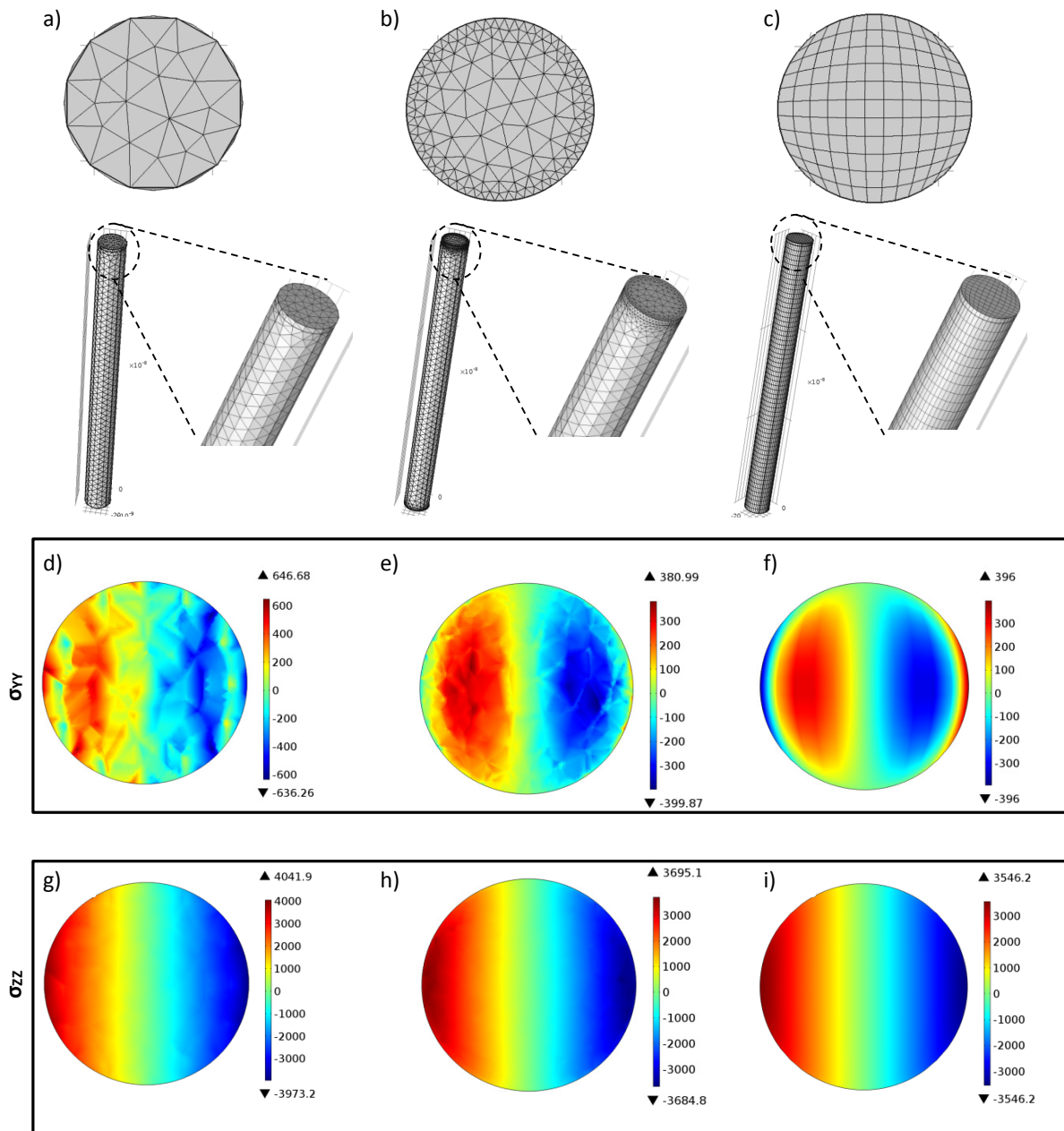


Fig.35 Différents maillages structurés analysés : a) maillage à tétraèdres (5551 éléments), b) maillage à tétraèdres avec une distribution raffinée aux bases du cylindre (9575 éléments), et c) maillage à hexaèdres (7381 éléments). d), e) et f) montrent les cartographies de la composante σ_{yy} du tenseur de contraintes sur la section transversale du nanofil à $z=5$ nm pour les trois différents maillages, tandis que g), h) et i) montrent la composante σ_{zz} .

Les résultats montrent qu'un maillage hexaédrique s'avère plus adapté à la géométrie du problème pour minimiser les possibles artefacts induits par celui-ci.

Finalement, une étude plus poussée sur le maillage nous a amené à utiliser un maillage hexaédrique, obtenu cette fois en extrudant le maillage sur une face verticale du nanofil suivant l'azimut, comme illustré sur la figure 36. Il s'est avéré que l'utilisation de ce maillage est plus judicieuse avec un raffinement supérieur ou égal à 20 éléments suivant la hauteur du sous-domaine de la base encastrée, correspondant à une hauteur par élément inférieure ou égale à 1,5 nm, pour éviter de voir de sauts dans cette région. Avec ce maillage la distribution du potentiel électrique ne se voit que très peu influencée par rapport aux maillages précédents.

Par la suite c'est ce maillage que nous allons garder pour la géométrie du nanofil.

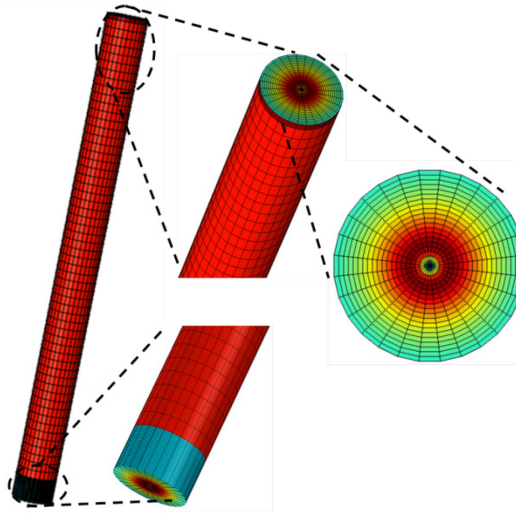


Fig.36 Maillage choisi pour l'étude d'un nanofil en flexion : maillage obtenu par rotation autour de l'axe de symétrie.

4.3 Profil de potentiel dans un pixel complet

Nous allons à présent nous intéresser à la description d'un environnement « technologiquement réaliste » pour notre nanofil-pixel. L'objectif étant de rendre possible la fabrication de ces capteurs dans une filière de microélectronique classique, nous nous concentrerons sur des substrats de type wafer de silicium. Par ailleurs, les méthodes de croissance potentiellement compatibles avec le traitement de puces en salle blanche font globalement appel à une couche de germination pour permettre la croissance des nanofils (qui ne poussent pas naturellement ni de manière ordonnée sur le silicium) [92]. La couche de germination est donc la première couche à prendre en compte dans « l'environnement du pixel ».

Enfin les calculs précédents ont confirmé la pertinence de placer des électrodes de part et d'autre de la base du nanofil afin d'exploiter l'effet piézoélectrique. Cette solution est également la plus viable technologiquement car elle permet un traitement global de la puce (dépôt de couches minces et structuration) avant croissance des nanofils.

Afin de prendre en compte ces éléments, nous avons considéré dans un premier temps une version alternative de notre modèle de base où le nanofil est solidaire en sa base d'une couche de matériau de même nature. En effet, la couche de germination sera préférentiellement en ZnO pour favoriser la croissance de nanofils de ZnO. Ensuite, nous complexifions le modèle en y incluant d'abord les électrodes, puis le substrat. Nous obtenons alors une description fidèle du pixel envisagé (représenté sur la figure 29)

Pour des raisons de simplicité, la géométrie adoptée pour la couche de germination, le substrat et les électrodes est une géométrie cylindrique.

L'objectif dans cette partie est de comprendre l'influence de cet environnement global (géométrie, propriétés des matériaux, assemblage, etc) et de l'adapter au mieux en vue de sa compatibilité avec la micro-fabrication du dispositif.

4.3.1 Effet de la couche de germination

A présent nous allons étudier la distribution du piézopotential lorsque l'on considère une couche de germination en ZnO à laquelle le nanofil est solidaire. Cette couche étant également piézoélectrique, elle va donc contribuer à modifier le piézopotential généré par l'ensemble du pixel.

La figure 37 montre les détails du maillage adopté (Fig. 37a), ainsi que les conditions aux limites mécaniques et électriques imposées (Fig. 37b, c et d).

Dans les simulations réalisées auparavant, la masse électrique était imposée à la base du nanofil. Ici la masse électrique ainsi que l'encastrement de la structure sont imposés à la base du pixel (base de la couche de germination). Les paramètres physiques que nous avons fait varier sont l'épaisseur de la couche de germination (e_{couche} , c.f. Fig. 37d,) et le rayon du nanofil R , tout en gardant $L=600$ nm et le rayon de la couche de germination $R_{\text{couche}}=100$ nm (pas d'influence observée pour des valeurs plus élevées).

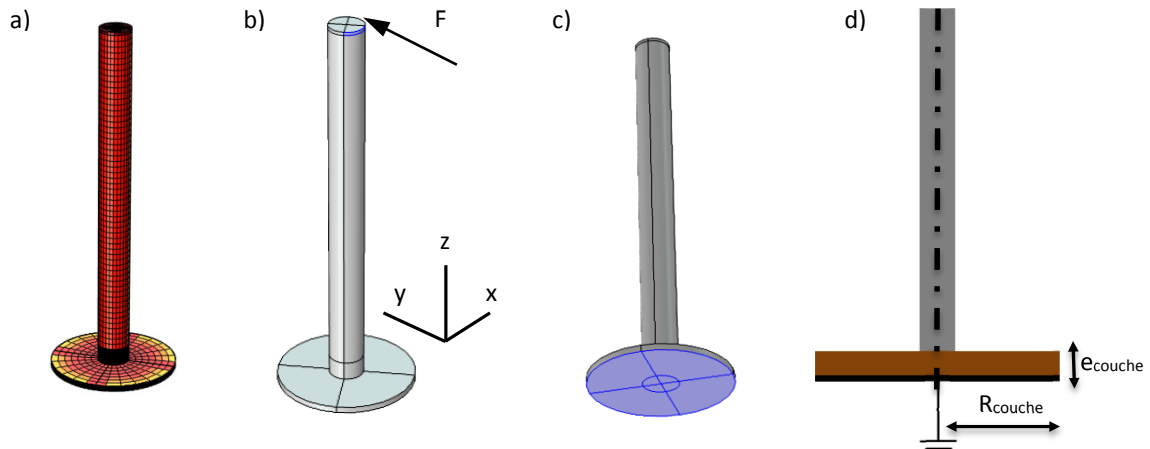


Fig.37 Illustration des hypothèses adoptées dans la configuration étudiée : a) maillage structuré utilisé, b) zone d'application de la force extérieure appliquée ($F=80$ nN selon l'axe y du repère), c) base de la couche de germination supposée encastree (déplacement nul sur toute la surface) et reliée à la masse électrique, et d) paramètres de la couche de germination. L'origine de l'axe Z se trouve à la base du NF.

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 38. On constate que la zone d'inversion de potentiel s'étend dans la couche de ZnO (Fig. 38a). La distribution du potentiel le long du nanofil est très similaire à celle observée lorsque l'on ne prend pas en compte la couche de ZnO. En revanche, la valeur maximum du piézopotential généré est bien plus élevée et se situe non plus à l'extrémité du nanofil où la force est appliquée, mais au niveau de l'interface nanofil-couche ZnO, avec une valeur autour de 660 mV (412 mV dans le cas du NF seul). La valeur est toujours de 290 mV le long du nanofil dans la zone isopotentielle. Ceci signifie que la localisation de contraintes devient plus importante à l'interface nanofil-couche. A titre d'exemple, sans couche 2D la contrainte σ_{zz} était maximale à la base du nanofil avec une valeur de 3000 MPa (pour le côté du nanofil en traction), alors qu'avec les simulations incluant la couche 2D la contrainte maximale atteint des valeurs aux alentours de 10000 MPa à l'interface, puis diminue à mesure que l'on s'éloigne de la base du nanofil, d'abord abruptement jusqu'à une valeur de 4000 MPa (valeur proche du cas où la couche 2D n'est pas présente) puis progressivement le long du nanofil. La présence d'angles vifs dans la géométrie peut en fournir une explication. Ces valeurs sont proches des valeurs de contrainte à la rupture. A titre d'exemple, S. Hoffmann *et al.* [50] ont trouvé en flexion une valeur de contrainte à la rupture pour des nanofils en ZnO de 7,7 GPa.

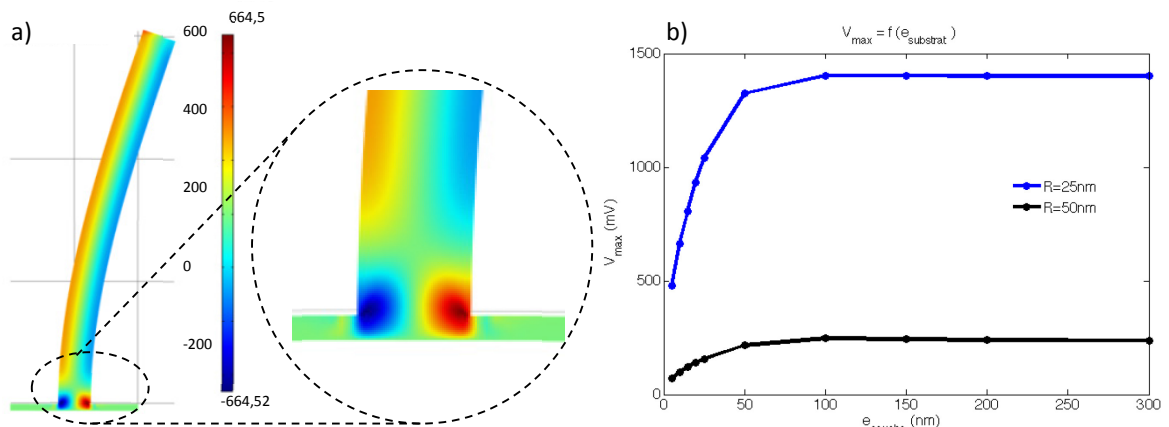


Fig.38 a) Cartographie du piézopotential dans un pixel simplifié nanofil + couche de germination, montrant que le piézopotential s'étend dans la couche de germination. b) Allure de l'évolution de la valeur maximale du piézopotential

(interface nanofil-couche) en fonction de l'épaisseur de la couche de germination pour deux valeurs du rayon du nanofil : 25 nm (bleu) et 50 nm (noir).

La figure 38b nous montre l'évolution du piézopotential en fonction de l'épaisseur de la couche de germination pour deux valeurs différentes du rayon du nanofil : 25nm (courbe bleue) et 50 nm (courbe noire). Les valeurs de l'épaisseur de la couche de ZnO varient de 5 à 300 nm. Cette gamme n'est pas choisie arbitrairement : il s'agit de valeurs atteignables par des voies de dépôt conventionnelles utilisées dans l'industrie de microfabrication : CVD, PVD, ALD, PLD, etc (voir chapitre IV pour la description de ces techniques).

Les résultats suggèrent qu'il serait en fait préférable d'utiliser des nanofils avec un diamètre plus fin et des couches de germination de l'ordre de 50 nm (ou plus épaisses) pour avoir une meilleure réponse piézoélectrique de l'ensemble.

4.3.2 Effet des électrodes

Nous avons constaté que la présence de la couche de germination dans le modèle modifie le profil piézoélectrique. Compte tenu des simulations précédentes, lorsqu'on ne considère que le nanofil, le piézopotential atteint sa valeur maximale dans la zone d'inversion du piézopotential. Lorsque l'on prend en compte dans le modèle la couche de germination, la valeur maximale se trouve à l'interface de celle-ci et du nanofil. Ces constatations nous indiquent qu'il serait pertinent de placer des électrodes près de la zone d'inversion du piézopotential et à l'interface entre la couche et le nanofil, ce qui est technologiquement plausible.

Ainsi, pour tenir compte d'un modèle plus réaliste, nous avons introduit deux électrodes (d'une épaisseur de 30 nm) situées de part et d'autre de la base du nanofil, comme le montre la figure 39. L'électrode qui se situe du côté où la force est appliquée est reliée à la masse, tandis que l'électrode de l'autre côté est laissée à un potentiel flottant, qui sera défini et imposé par l'état de la polarisation piézoélectrique du nanofil et de la couche (mêmes conditions aux limites que C. Falconi *et al.* [79]).

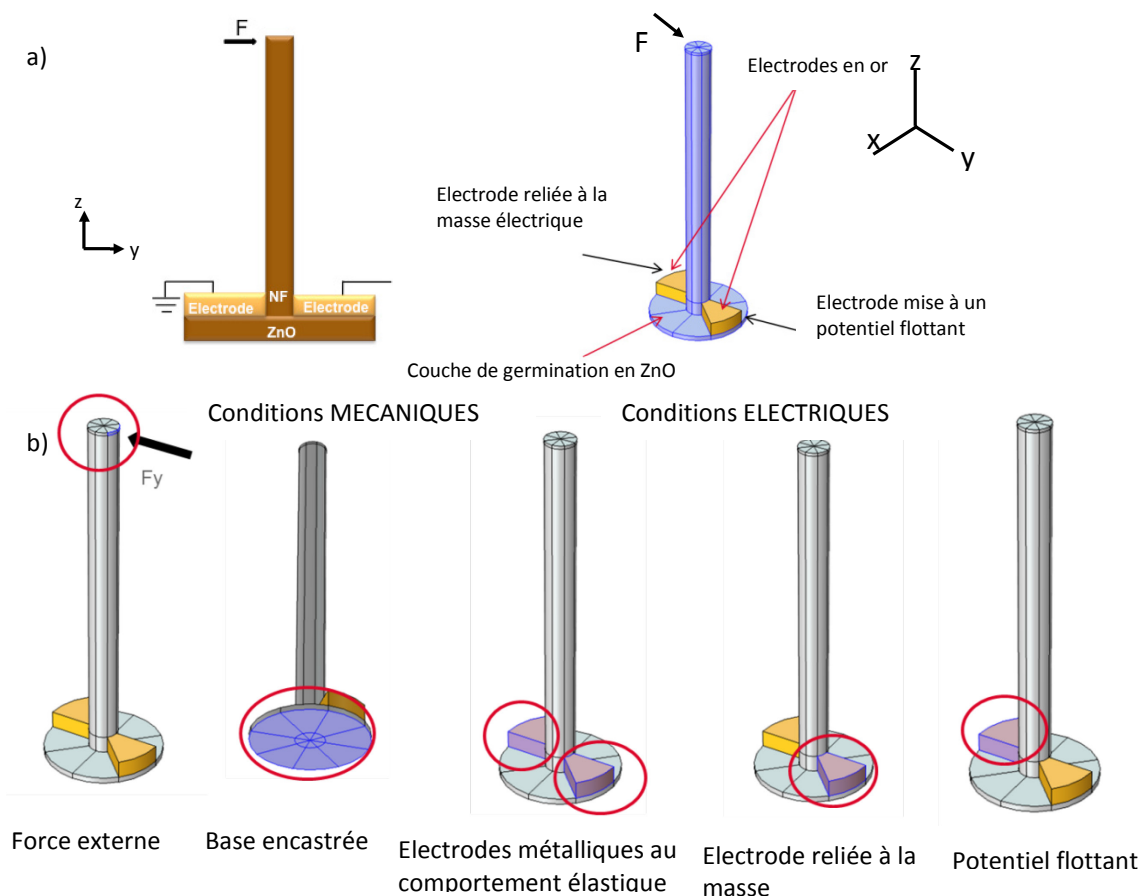


Fig.39 Modèle tenant compte de la couche de germination et de deux électrodes : a) description du pixel (nanofil + couche + électrodes) et b) conditions aux limites.

Une étude paramétrique du piézopotential généré en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO montre que la valeur maximale du piézopotential V_{\max} se situe à l'intérieur de la couche de germination pour des épaisseurs ≤ 25 nm. Pour une épaisseur supérieure à 25 nm le maximum se trouve dans le nanofil, proche de l'interface avec l'électrode. Ces deux cas de figure sont repérés respectivement par les points B et A dans l'insert de la figure 40a. Dans tous les cas, le potentiel collecté dans l'électrode (point C) est toujours inférieure à cette valeur maximale observée en A ou en B (Fig. 40b).

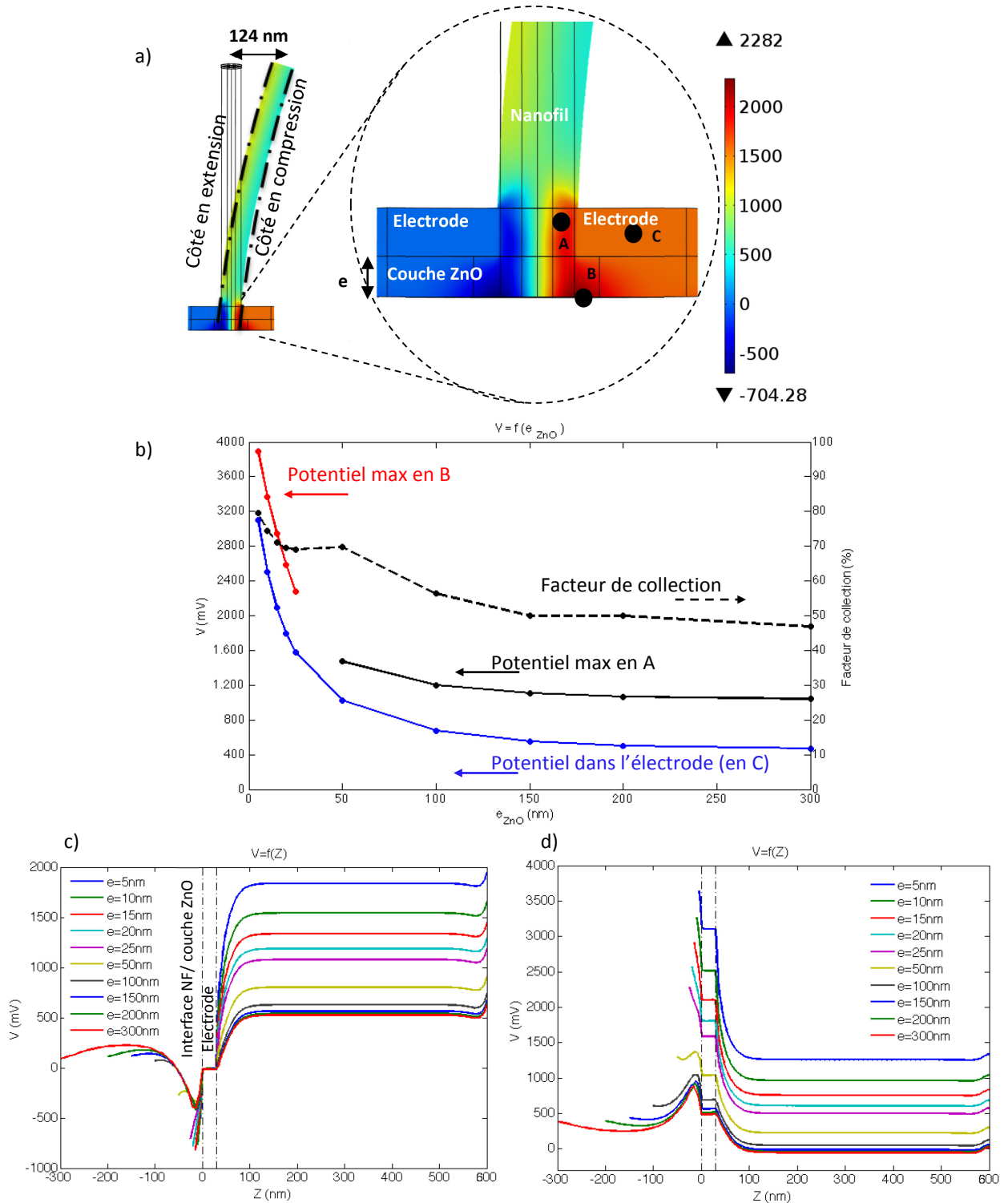


Fig.40 a) Cartographie du piézopotential dans la section médiane du pixel (nanofil + couche + électrodes). b) Evolution de la valeur maximale du piézopotential dans le nanofil (point A), dans la couche de germination (point B) et différence de potentiel entre les deux électrodes ΔV (point C) (axe des ordonnées à gauche) en fonction de l'épaisseur de la couche de germination. La courbe en pointillés (axes des ordonnées à droite) correspond au facteur de collection $\Delta V_{\text{électrode}}/V_{\max}$. c) et d)

profil du piézopotential le long du côté en extension et du côté en compression, respectivement, pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche de ZnO.

Des valeurs maximales du piézopotential allant de 1,5 à 4 V (axe des ordonnées à gauche) sont observées pour des épaisseurs de couche de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Dans tous les cas, la valeur maximale du piézopotential au sein de la couche de ZnO, ou dans le nanofil (V_{NF}), décroît lorsque l'épaisseur de la couche augmente. La même tendance est suivie par la différence de potentiel entre les deux électrodes ΔV (c.f. Fig. 40b).

Nous avons défini un facteur de collection comme le rapport entre la valeur de la différence de potentiel entre les deux électrodes ΔV et la valeur maximale du piézopotential obtenue (dans le nanofil ou dans la couche, suivant le cas). La courbe correspondante à ce facteur est montrée en pointillés sur la figure 40b sur l'axe des ordonnées à droite. On constate que la valeur de ce facteur est plus élevée pour les couches de plus faible épaisseur.

Les profils du potentiel suivant les lignes tangentes aux côtés en extension et compression (repérées sur la Fig. 40a par les lignes en pointillés) permettent de bien visualiser les valeurs équipotentielles dans les électrodes. Dans la région isopotentielle du côté du nanofil en extension (Fig. 40c), les valeurs varient de 0,5 à 1,7 V environ. Le potentiel de l'électrode du côté en extension est égal à zéro, suite à la condition imposée (masse électrique), alors que l'électrode du côté en compression prend différentes valeurs (Fig. 40d), en fonction de l'épaisseur de la couche. Ces valeurs correspondent aux valeurs de la courbe bleue de la Fig. 40b.

Globalement, ces résultats nous montrent que, dans cette configuration, il est préférable d'utiliser des couches fines pour avoir une génération de piézopotential plus importante et qui puisse être exploité par les deux électrodes de part et d'autre du nanofil.

4.3.3 Effet du substrat en silicium

La dernière étape pour obtenir un modèle complet et fidèle à la description d'un pixel complet (Fig. 29) est d'introduire une couche représentative d'un substrat en silicium. Ce matériau fait partie des bibliothèques de COMSOL.

Les figures 41a et b illustrent la configuration ainsi que les conditions aux limites pour le modèle adopté. Le diamètre et la longueur du nanofil ainsi que la force appliquée sont maintenus constants à 50 nm, 600 nm et 80 nN, respectivement. La première étape consiste à déterminer l'épaisseur du substrat à partir de laquelle la présence d'un matériau sous-jacent ne perturbe plus le profil de potentiel. Une première étude paramétrique montre qu'au-delà de quelques dizaines de nm, une épaisseur supplémentaire de Si sous le pixel ne modifiait plus les sorties des calculs numériques. Par conséquent, et dans un souci de minimiser les ressources informatiques nécessaires au calcul, nous avons adopté une épaisseur fixe de 50 nm pour le substrat.

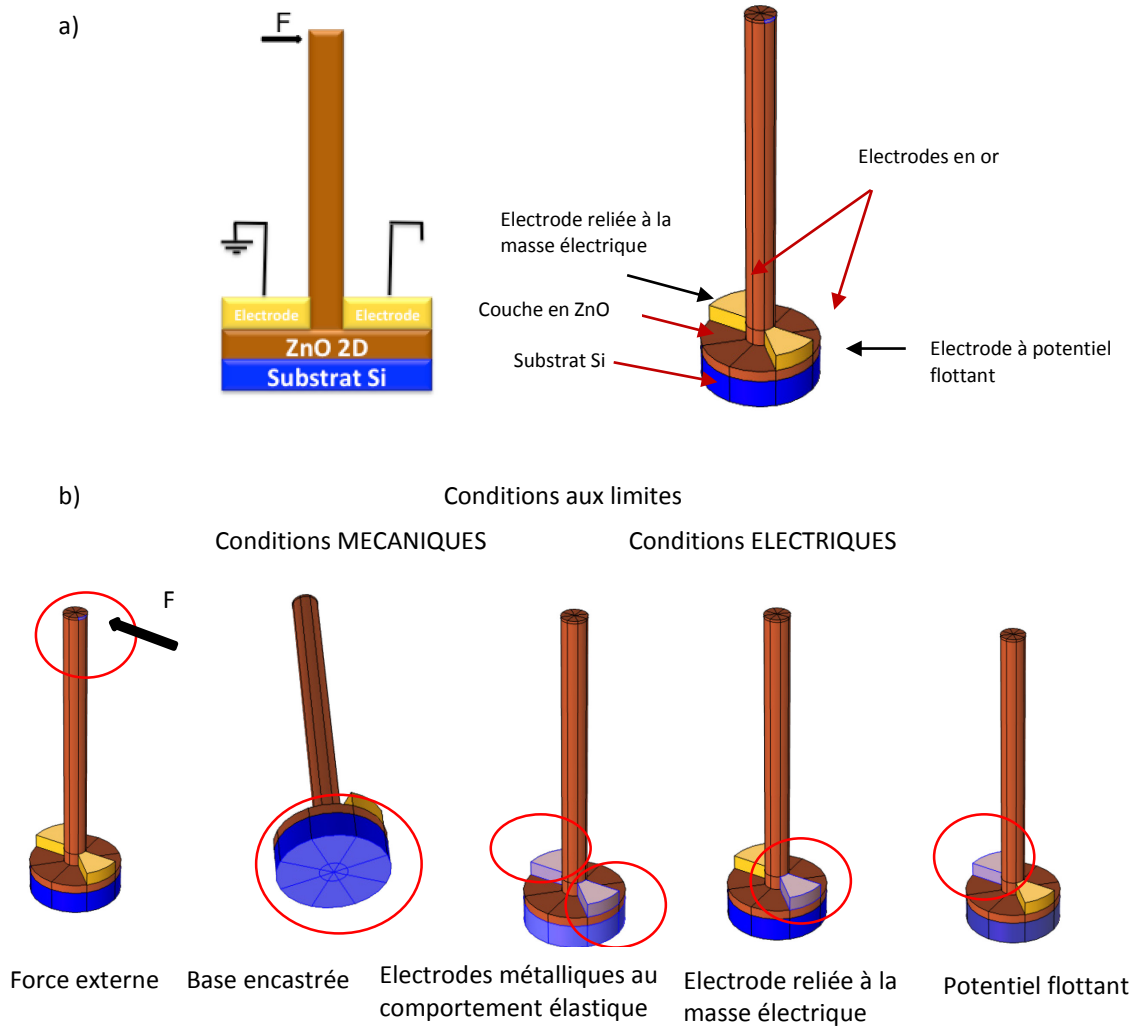


Fig.41 Modèle tenant compte d'une partie du substrat en Si, de la couche de germination et de deux électrodes : a) description du pixel complet et b) conditions aux limites considérées dans le modèle.

La cartographie du piézopotential suivant la section médiane du pixel montre clairement que le potentiel s'étend de nouveau depuis la zone d'inversion du piézopotential vers la couche de ZnO (c.f. Fig. 42a). Le maximum du piézopotential se trouve systématiquement au point A à la base du nanofil (V_{NF}) et sa position ne dépend plus de l'épaisseur de la couche de ZnO comme dans le cas précédent. La différence de potentiel entre les deux électrodes est définie par ΔV égal au potentiel en C puisque l'autre électrode est à la masse (point C).

La figure 42b montre que V_{NF} et ΔV suivent une tendance décroissante similaire lorsque l'épaisseur de la couche augmente (lignes noires, axe des ordonnées à gauche). Quant au facteur de collection ($\Delta V/V_{NF}$), il prend de nouveau des valeurs plus élevées pour des couches plus minces, pouvant atteindre une valeur de 69% pour une couche épaisse de 5 nm. Cette valeur descend à 57%, 50% et 45% pour des épaisseurs de 50, 100 et 200 nm, respectivement (des épaisseurs classiquement obtenues avec des techniques de dépôt conventionnelles dans l'industrie de microfabrication). Il est important de souligner que même si ces modèles suggèrent qu'il faut utiliser des couches minces, la qualité des nanofils obtenus sur cette couche peut être affectée par l'épaisseur de la couche, en particulier quand des couches polycristallines texturées sont utilisées [93]. Ce point sera particulièrement traité dans le chapitre IV. On peut donc voir un avantage à trouver un compromis entre épaisseur de la couche et efficacité à exploiter l'effet piézoélectrique.

La Fig. 42c représente les profils de potentiel le long des côtés en extension et compression du nanofil (le long des lignes en pointillés sur la figure 42a) en fonction de la coordonnée z qui prend son origine à la base du nanofil. Les profils à la base du nanofil du côté en extension montrent un plateau à zéro V induit par l'électrode juxtaposée et reliée à la masse. La valeur minimale du piézopotential est atteinte juste en-dessous de la base du nanofil, dans la couche de ZnO. Du côté en compression, les plateaux observés des profils dans cette zone correspondent à la zone équipotentielle de l'électrode. La valeur maximale des profils (à distinguer de la valeur maximale absolue qui se trouve à la base du nanofil désignée par le point A) est atteinte juste en-dessous de la base du nanofil dans la couche.

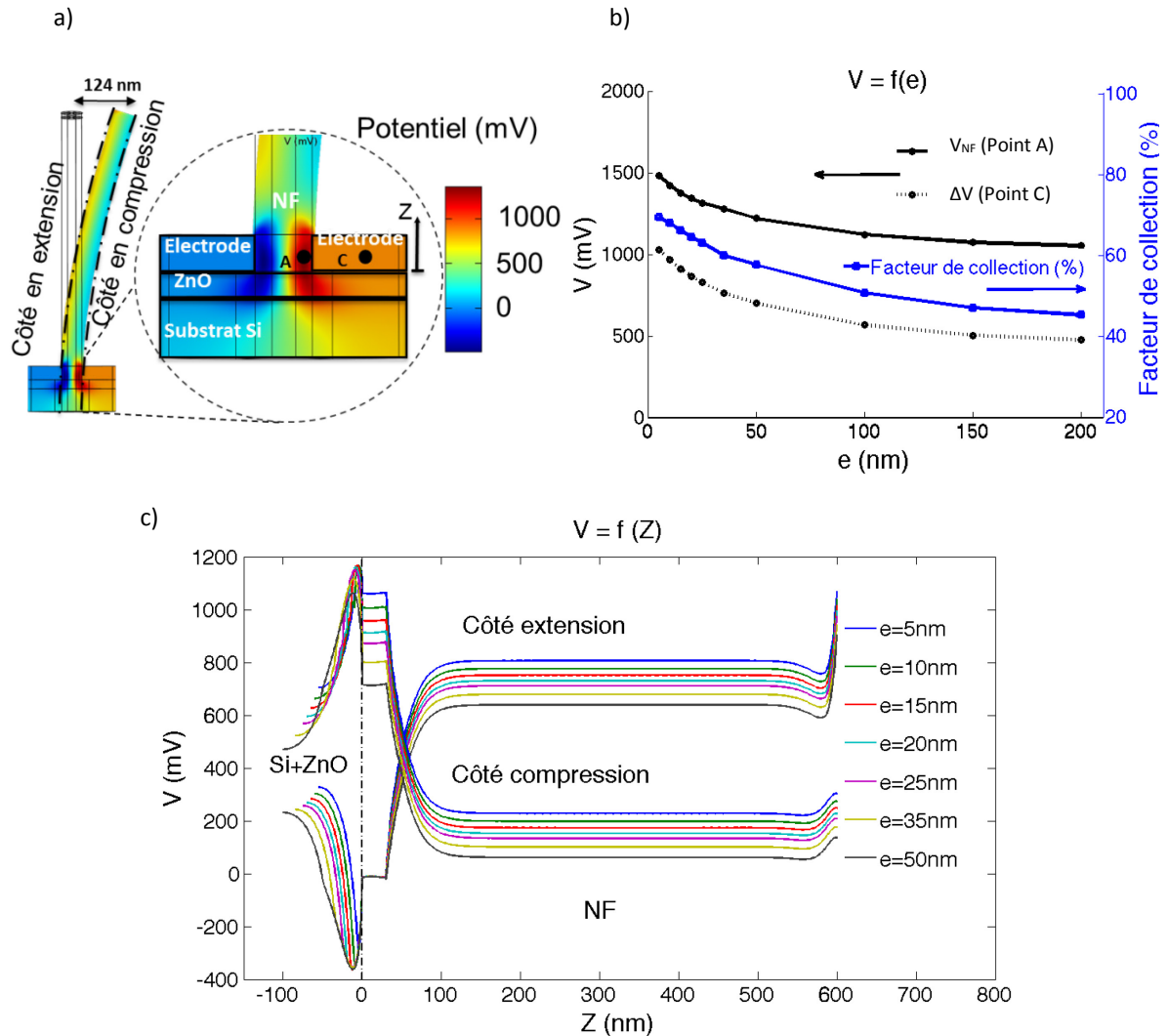


Fig.42 a) Cartographie du piézopotential dans la section verticale médiane du pixel complet (nanofil + électrodes + couche ZnO + substrat Si). b) Les courbes en noir (axe des ordonnées à gauche) montrent l'évolution de la valeur maximale du piézopotential dans le nanofil (point A) et la différence de potentiel entre les deux électrodes ΔV (point C) en fonction de l'épaisseur de la couche de germination. La courbe en bleue (axe des ordonnées à droite) montre le facteur de collection correspondant. c) Profils du piézopotential le long du côté en extension et compression pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche de ZnO.

Il est montré que dans cette configuration, qui est celle qui est la plus proche du dispositif technologiquement réalisable, l'utilisation des couches minces est à préférer pour avoir une meilleure réponse du pixel. L'emplacement où le piézopotential est maximum se trouve à la base du nanofil, dans la zone d'inversion du piézopotential, et ce indépendamment de l'épaisseur de la couche. Un compromis doit être trouvé pour réussir à favoriser une croissance de nanofils de qualité avec l'épaisseur de la couche utilisée.

4.4 Paramètres associées à la fabrication du dispositif ayant un impact sur la réponse du pixel

Les procédés de microfabrication comme le dépôt des électrodes ou la croissance de nanofils peut introduire une variabilité inhérente au processus de fabrication. De façon à aborder ces problèmes associés principalement à la qualité du contact physique entre les électrodes et la base du nanofil, nous allons par la suite analyser deux cas de figure. Cette analyse est bien entendu non-exhaustive mais elle illustre l'utilisation qui peut être faite d'un tel modèle pour l'aide à la conception et l'optimisation de la fabrication de futurs dispositifs.

4.4.1 Continuité du contact entre les électrodes et le nanofil

Nous avons introduit un paramètre δ , correspondant à un écart entre une électrode et la base du nanofil. Différents cas peuvent être envisagés avec les deux électrodes (Fig. 43). Pour des questions de concision, nous allons considérer le cas où un gap symétrique est introduit entre les deux électrodes et la base du nanofil. Le raisonnement suivi ici peut être appliqué à tous les différents cas envisageables.

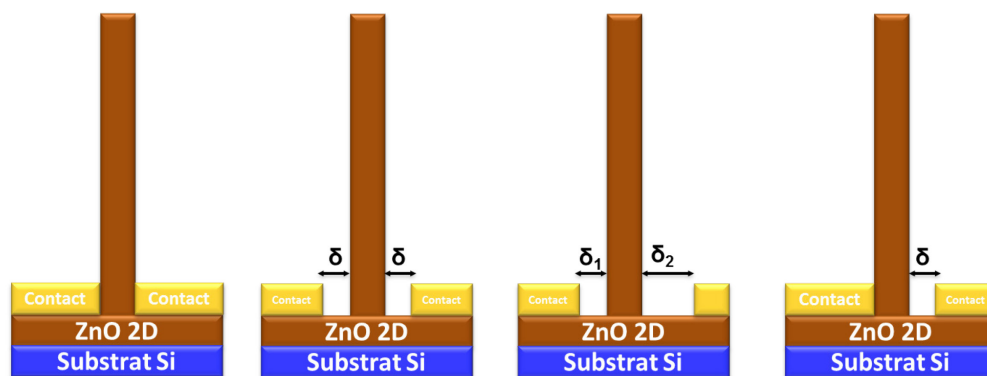


Fig.43. Différents cas de figure possibles lorsque l'on tient compte d'un écart entre les électrodes et le nanofil.

Par la suite, l'épaisseur de couche de ZnO a été fixée à 20 nm. La figure 44a illustre cette configuration. Les valeurs maximales du piézopotential se trouvent à la base du nanofil, près de l'interface NF-couche de ZnO (Fig. 44b). La cartographie suggère que le piézopotential est bien plus localisé dans la zone d'inversion de potentiel et dans la couche de ZnO par rapport au cas précédent.

Les résultats de l'étude paramétrique sont donnés sur la Fig. 44c. On constate que pour la première valeur de $\delta=3$ nm, le potentiel au sein du nanofil augmente par rapport au cas $\delta=0$ nm. Cet incrément est dû à un changement de l'état de contrainte du nanofil induit par l'absence de contact avec l'électrode se trouvant du côté en compression du nanofil. Toutefois, au-delà de cette perte initiale de contact, la valeur de V_{NF} reste ensuite stable pour des valeurs plus importantes de δ .

De manière similaire, ΔV décroît pour la première valeur de δ et continue ensuite à décroître de manière beaucoup plus lente pour des valeurs de δ plus élevées. Il est observé que le facteur de collection passe de 60% pour $\delta=0$ nm à 33% pour $\delta=3$ nm, puis évolue de 30 à 20% pour des valeurs supérieures.

L'apparence des profils du piézopotential le long des côtés en extension et en compression est peu impactée lors de l'apparition du gap entre les électrodes et le nanofil (Fig. 44d). Une fois le contact physique perdu, on n'observe plus les plateaux de potentiel des profils dans la zone d'inversion de potentiel, qui étaient dus à la proximité immédiate des électrodes qui imposaient leur potentiel à cet interface.

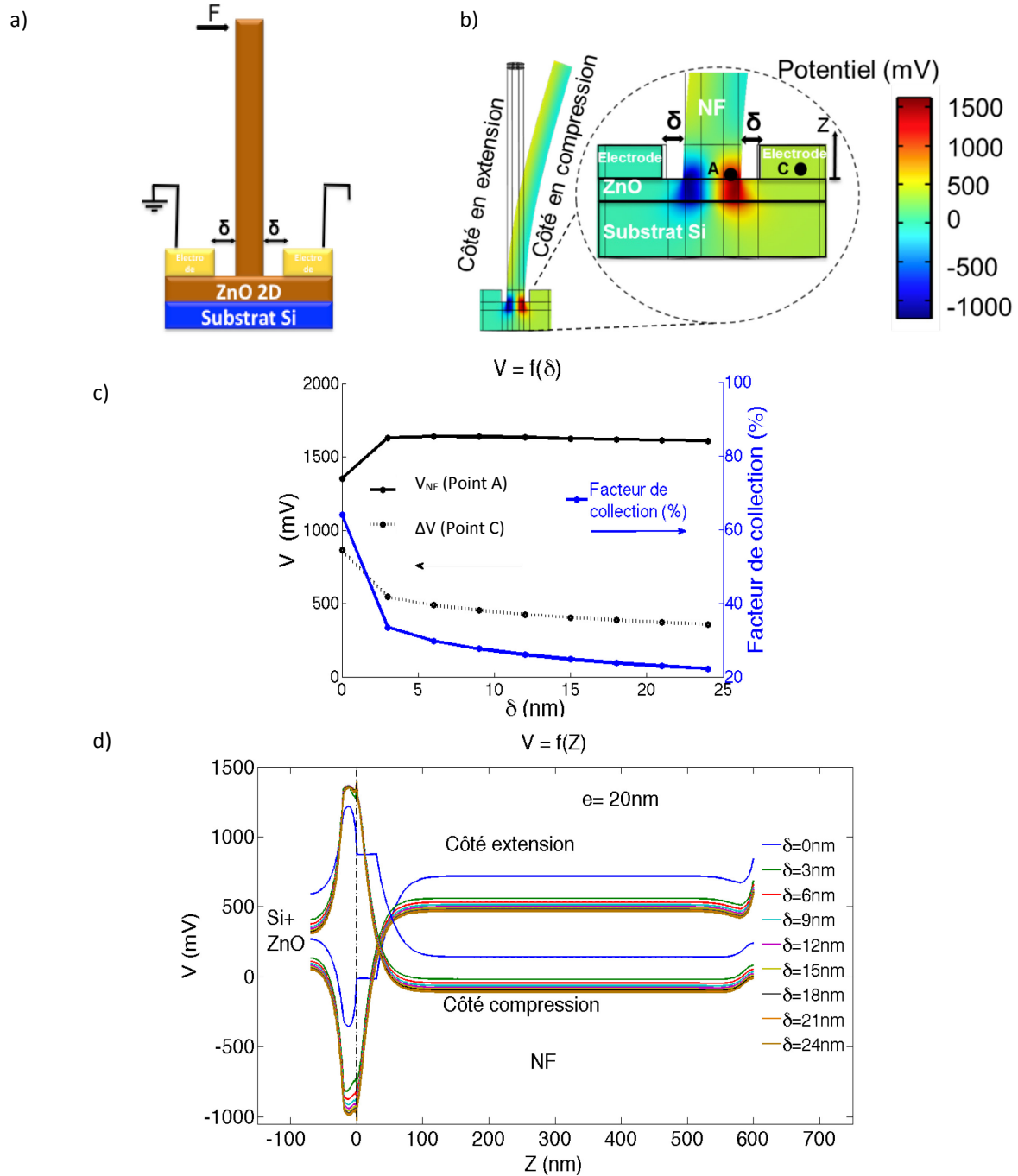


Fig.44 a) Schéma de la configuration analysée avec un gap δ entre les électrodes et le nanofil. b) Cartographie du piézopotentiel dans la section verticale médiane du pixel complet. c) En noir (axe des ordonnées à gauche), évolution de la valeur maximale du piézopotentiel dans le nanofil (point A) et différence de potentiel entre les deux électrodes ΔV (point C) en fonction de l'écart entre les électrodes et le nanofil δ . En bleu (axe des ordonnées à droite) le facteur de collection correspondant. d) Profils du piézopotentiel le long du côté en extension et en compression pour différentes valeurs δ (comprises entre 3 et 24 nm).

En conclusion, s'il est probable que la qualité du contact entre l'électrode et le nanofil ne soit pas idéale, la perte de contact physique reste acceptable dans la mesure où elle ne compromet pas la collecte d'un potentiel mesurable dans les électrodes. La perte de sensibilité qui accompagne la dégradation de ce contact est bien entendu significative mais quantifiable par l'intermédiaire de notre modèle.

Par ailleurs, il va de soi que l'étude des autres cas apporterait un éclairage exhaustif sur la variabilité des signaux mesurés sur des dispositifs réels, en particulier si on étend le raisonnement aux cas $\delta < 0$ nm (nanofil de diamètres supérieures à l'écartement entre 2 électrodes). Une telle étude est bien entendu à rapprocher des cas de dispositifs réel que nous serons en mesure de produire (voir chapitre V).

4.4.2 Dimensions des électrodes

Enfin, pour conclure sur l'influence des électrodes, l'impact de leur épaisseur $h_{\text{électrode}}$ a été évaluée pour les cas $\delta=0$ nm et $\delta=18$ nm, avec une épaisseur fixe de la couche de ZnO ($e=20$ nm).

Deux valeurs de $h_{\text{électrode}}$ sont considérées : 30 nm (valeur utilisée jusqu'à présent) et 100 nm.

La comparaison des quatre cas qui en découlent est résumée sur la figure 45. Pour le cas où $\delta=0$ nm, l'épaisseur de l'électrode impacte directement l'état de contrainte du nanofil, car plus l'épaisseur est importante et plus la déformation du nanofil sera limitée à sa base, induisant donc une baisse du piézopotential généré (Fig. 45a).

D'un autre côté, lorsque $\delta=18$ nm, l'épaisseur de l'électrode n'a pas d'influence sur le piézopotential (Fig. 45b). En effet, les dimensions des électrodes ne modifient pas l'état de déformation du nanofil. Cependant, on constate que les valeurs de piézopotential généré dans le nanofil sont plus importantes par rapport au premier cas. Cela s'explique par le fait que le nanofil est plus libre de se déformer à sa base. En revanche, la différence de potentiel généré entre les électrodes ΔV est bien moins importante que dans le premier cas, car la valeur de ΔV est fixée principalement par l'état de polarisation piézoélectrique de la couche et non du nanofil.

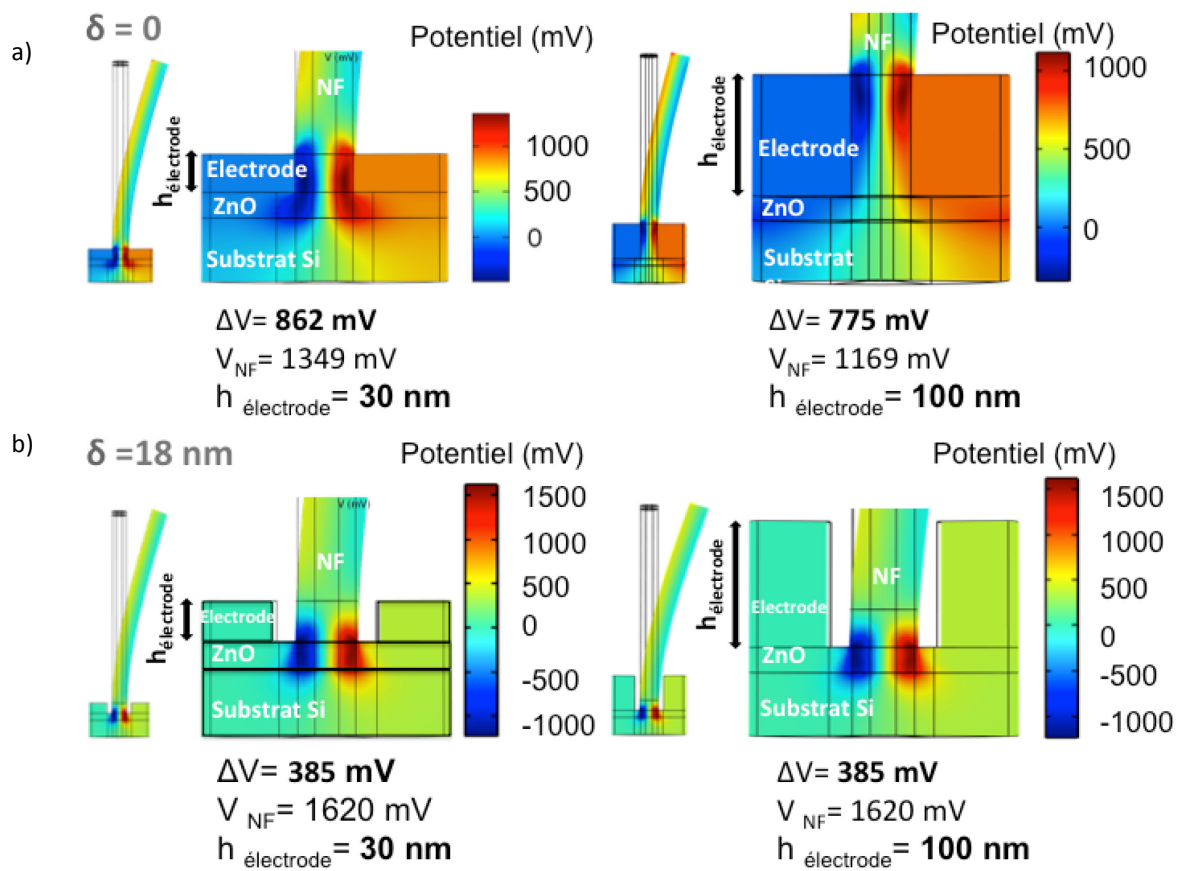


Fig.45 Cartographies du piézopotential pour deux cas : a) $\delta=0$ nm avec $h_{\text{électrode}}= 30$ et 100 nm, et b) $\delta=18$ nm avec $h_{\text{électrode}}= 30$ et 100 nm. L'épaisseur de la couche de ZnO est maintenue constante et égale à 20 nm.

5 Conclusion

Les simulations effectuées jusqu'à présent, grâce à la méthode des éléments finis, nous ont fourni des indications précieuses pour la conception d'un pixel élémentaire d'un capteur. Les principaux résultats peuvent être énumérés en six points clés :

1. Le piézopotential est maximum dans la région d'inversion du potentiel à la base du nanofil. C'est donc dans cette région qu'il est pertinent de placer des électrodes pour exploiter cet effet.
2. Le piézopotential s'étend depuis la zone d'inversion du potentiel dans le nanofil vers la couche de germination.
3. Les couches de germination de faible épaisseur induisent une réponse du pixel plus élevée.
4. La réponse du pixel décroît lorsque le contact physique entre les électrodes et le nanofil est perdu, et reste relativement stable lorsque le gap augmente. Cependant, les valeurs restent dans une fourchette de valeurs exploitables de l'ordre de la centaine de mV, donc la perte de contact physique entre le nanofil et l'électrode n'est pas nécessairement critique.
5. L'épaisseur de l'électrode n'a pas d'impact sur la réponse du pixel lorsqu'il existe un gap entre les électrodes et le nanofil.

La microfabrication d'un dispositif à base de nanofils piézoélectriques peut être anticipée avantageusement grâce aux résultats obtenus. A titre d'exemple, pour l'application d'un capteur de force nous avons investigué l'influence d'une force appliquée sur la réponse du pixel modélisé précédemment pour deux configurations : $\delta=0$ nm et $\delta=5$ nm. Les valeurs de e et de $h_{\text{électrode}}$ ont été gardées constantes et égales à 20 nm et 30 nm, respectivement. La magnitude de la force a été variée entre 10 et 80 nN.

Il a été trouvé que la réponse du pixel suit un comportement linéaire avec la magnitude de la force appliquée pour les deux cas (Fig. 46a et b), ce qui est en accord avec l'hypothèse du comportement mécanique linéaire utilisée dès le début. Les coefficients de collection s'élèvent à 60 et 30 % pour $\delta=0$ et 5 nm, respectivement, montrant que ce coefficient ne dépendait pas de la force appliquée, ce qui est une caractéristique intéressante pour une application capteur.

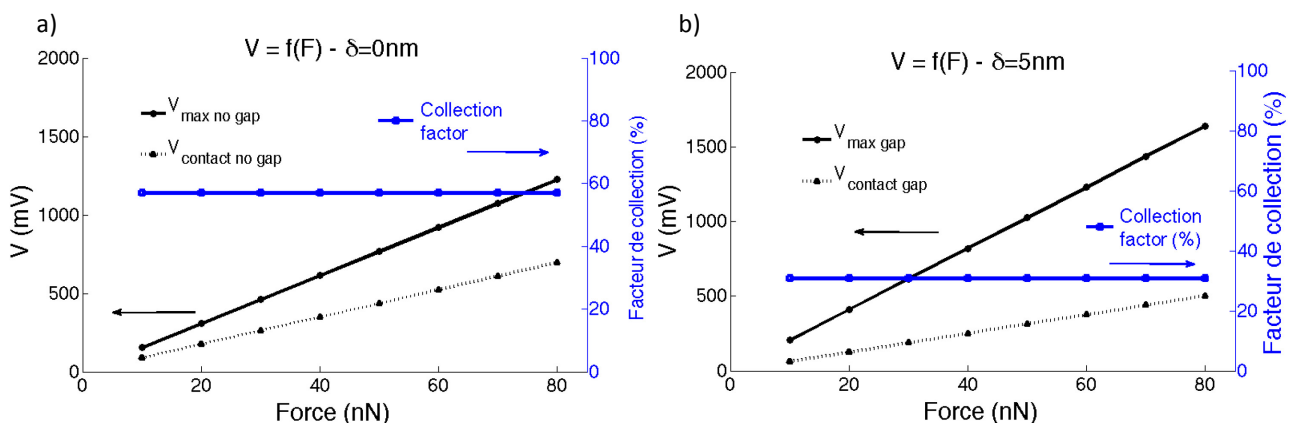


Fig.46 Réponse piézoélectrique du pixel pour différentes magnitudes de la force appliquée F : a) cas $\delta=0$ nm et b) $\delta=5$ nm.

CHAPITRE III. Caractérisation de fils en flexion

Introduction

L'un des objectifs principaux de cette thèse est de réussir à caractériser la réponse piézoélectrique des nanofils et à comprendre les phénomènes physiques associés. En cela, les simulations nous renseignent sur le comportement idéal des nanofils dans le cadre d'un certain nombre d'approximations et d'hypothèse. L'objectif est à présent de recréer expérimentalement des conditions aussi proches que possible que celles décrites dans les modèles afin de croiser les informations et d'obtenir une représentation précise, robuste et fiable. Néanmoins, la caractérisation expérimentale du piézopotential le long d'un nanofil en flexion présente une difficulté technique élevée. La quantification du piézopotential sur des dimensions aussi petites exige une grande précision en termes de positionnement des instruments de mesure (nanométriques) et une grande sensibilité de mesure.

Il existe dans la littérature différentes techniques de caractérisation mécanique, électrique et piézoélectrique. Il s'avère que la manipulation de nano-objets [94] et leur caractérisation à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM, tel que décrit au chapitre 1, Fig. 11) ou de pointes instrumentées est très adaptée et répandue [13].

Le tableau 11 récapitule quelques résultats obtenus par différents groupes pour la caractérisation de la réponse piézoélectrique de nanofils de ZnO et de GaN.

Méthode	Matériau (substrat/NF)	Polarisation externe	Voie de croissance des nanofils	Dimensions (μm)	Force (nN)	V (mV)	Réf.
AFM	Saphir/ZnO-(VLS)	Non	VLS	L=0,2-0,5 R=0.02	-	6-9	[57]
AFM	Si/couche tampon/GaN Si/couche tampon/n-GaN	Non	MBE	L=0.5-1 R=0,025-0,030	>200	150 200	[13]
AFM	Saphir/GaN	Non	VLS	L=10-20 R=0,025-0,070	-	20-100	[95]
Pointes instrumentées	Si/ZnO	Non	MBE	L= 1000, R=6	Flux de gaz Ar	± 25	[96]
AFM	Si/couche tampon/n-GaN	Non	MBE	L= 1, R=0,06	400-1000	30-300	[59]
AFM-KPM	ZnO	Oui (0-7V)	-	L= 100, R=0,75	-	500	[97]

Tableau 11 Résultats obtenus par différents groupes concernant la caractérisation piézoélectrique de nanofils. Les acronymes pour les deux différentes voies de croissance signifient : VLS pour vapeur-liquide-solide et MBE pour épitaxie par jet moléculaire. Ces techniques de dépôt seront détaillées au chapitre IV. Par ailleurs, la technique AFM-KPM (kelvin probe microscope) est une variante de l'AFM qui, dans l'application citée, sert à sonder la distribution de potentiel autour de la section du nanofil (quantification de la différence de potentiel entre deux surfaces différentes). Pour cette méthode une polarisation externe est utilisée de façon à exposer la région écrantée par les porteurs de charges (pour plus de détails se reporter à la référence [97]).

Le problème majeur associé à l'utilisation de l'AFM est la mise en place de l'échantillon et le repérage de nanofils isolés, susceptibles d'être librement déplacés par une pointe de calibre bien choisi dans les trois directions de l'espace. Cette technique aurait alors préférentiellement besoin d'une faible densité de nanofils pour pouvoir mener à bien l'expérience [57]. Comme décrit au chapitre I, le fait de placer l'échantillon avec des nanofils horizontaux dans le plan perpendiculaire à la pointe de l'AFM rend la tâche de caractérisation légèrement plus aisée [13]. Cependant, une limitation technique difficile à contourner est le fait que le

repérage sur le substrat dans la grande majorité des AFM se fait par le biais de caméras CCD dont la résolution et le grandissement ne permettent pas le repérage des nanofils sur le substrat. Dans le cas de Xu *et al.* [13], ce repérage se fait sur un scan préliminaire à l'AFM, ce qui nécessite une grande stabilité de l'instrument pour assurer la reproductibilité du placement de la pointe d'un scan à l'autre. Outre le fait que cette reproductibilité soit difficile à obtenir sur un AFM, l'incertitude sur l'état de la pointe à l'issue du premier scan ne permet pas d'être catégorique sur la justesse des résultats. Par ailleurs la mise en œuvre d'une telle expérience est délicate et nécessite du matériel très spécifique compatible avec l'environnement sous vide.

Dès lors, le microscope électronique à balayage (MEB) apparaît comme une technique possible pour visualiser le nanofil en même temps que l'on le déforme et que l'on réalise la mesure. La difficulté provient alors du bombardement du substrat par le faisceau d'électrons. Ce bombardement peut être à l'origine d'une altération du piézopotential de par la nature de l'interaction avec les charges piézoélectriques qui par conséquent induirait de fausses mesures. Par ailleurs la mise en œuvre d'une telle expérience est délicate et nécessite du matériel très spécifique compatible avec l'environnement sous vide.

Afin de contourner toutes ces difficultés, nous avons cherché à mettre en œuvre un banc de manipulation nous permettant à la fois d'observer les nanofils en temps réel, de les déformer, de mesurer leur déformation et de faire les mesures électriques, le tout à l'air ambiant. Nous nous sommes inspirés des travaux effectués par l'IMEP-LAHC [13] mais en utilisant un microscope optique numérique (MON) et des nanomanipulateurs comportant des pointes instrumentées (les détails du montage sont présentés ci-après). En effet, l'utilisation d'un MON permet d'obtenir un assez bon compromis entre grossissement et distance de travail entre l'objectif et le substrat (contrairement au cas du MEB). Cette distance de travail est essentielle pour pouvoir placer librement les manipulateurs sur le substrat.

La limitation que nous avons rapidement rencontrée est que la distance de travail diminue fortement aux forts grossissements. Dès lors, nous avons dû nous contenter d'un grossissement de $\times 430$ afin de conserver une distance de travail de l'ordre de 30 mm. Ceci nous a contraint, pour ces expériences préliminaires, à observer des fils de plus gros calibre que ceux que nous avons pris comme référence dans nos simulations. Cependant, ces pré-mesures sur des microfils nous ont déjà permis de lever un certain nombre de verrous concernant ces caractérisations comme nous allons le détailler dans la suite de ce chapitre. Nous avons donc utilisé des fils en nitrure de gallium (GaN) obtenus par voie MOCVD (croissance en phase vapeur aux organométalliques) épitaxiés sur le plan c d'un substrat saphir, avec une orientation $-c$ et avec des facettes latérales lisses (correspondant aux plans m) [98]. Leurs dimensions sont a priori plus adaptées au montage envisagé : $R=1-2\ \mu\text{m}$ et $L=80\ \mu\text{m}$ avec une densité comprise entre $10^5 - 10^7$ nanofils/ cm^2 . Les dimensions importantes et le fort aspect de forme (longueur/rayon) ont facilité la mise en place de l'expérience sous pointes dans un premier temps. Ces microfils sont synthétisés au laboratoire Nanophysique et Semiconducteurs (NPSC) du CEA de Grenoble par l'équipe de J. Eymery.

Ce chapitre est dédié à la description de la mise en place du banc expérimental pour la mesure piézoélectrique sur des microfils.

1. Implémentation d'une technique de caractérisation à l'aide d'une plateforme avec deux pointes instrumentées (plateforme IMINA)

1.1 Description des pointes instrumentées et du banc expérimental

Pour cette étude nous avons eu accès à un MON et à des micromanipulateurs appelés miBotTM (Fig. 47) par l'intermédiaire du laboratoire SINAPS du CEA et de la société IMINA Technologies, basée à Lausanne. Ayant eu à disposition un manipulateur dans un premier temps, nous l'avons mis à profit pour essayer d'appliquer de manière reproductible une contrainte mécanique contrôlée sur les microfils de GaN. Puis le prêt d'un second robot et d'une plateforme par IMINA nous a permis d'envisager un protocole pour la mesure piézoélectrique.

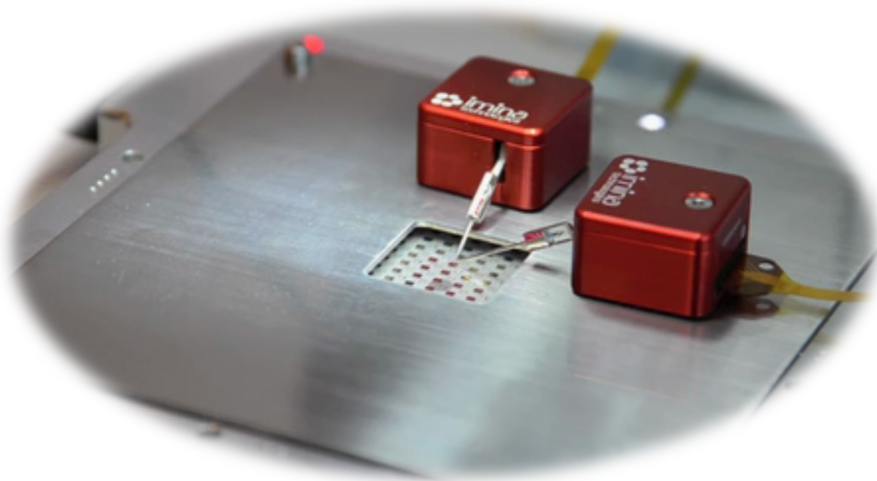


Fig.47 Deux manipulateurs miBots en test [99].

L'intérêt d'utiliser des manipulateurs réside dans leur mode d'utilisation polyvalent qui s'ajuste à nos besoins. Chaque miBot comporte 4 degrés de liberté (X et Y en translation, et R et Z en rotation), et possède une résolution de déplacement allant en mode scan jusqu'à 1,5 nm en X et Y et jusqu'à 3,5 nm en Z.

D'après les données constructeur, ces manipulateurs peuvent appliquer jusqu'à une force de poussée de 300 mN et de maintien de 200 mN. Cependant nous n'avions pas accès pendant nos manipulations à une information quantitative sur la force appliquée et nous avons donc utilisé la visualisation en temps réel par le biais du MON pour déterminer le déplacement imposé au nanofil (cf. sous-section 1.2). La figure 48 montre en détails un miBot ainsi qu'un plan montrant ses dimensions et types de mouvements.

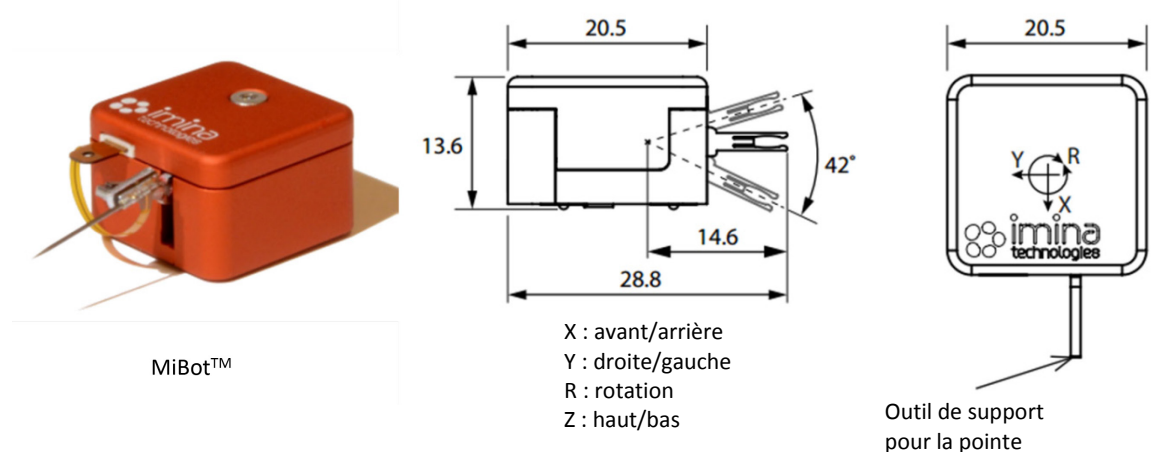


Fig.48 Photographie d'un miBot (BT-11) et des plans montrant ses dimensions en mm et les types de mouvements pouvant être effectués [99].

Nous avons donc monté la manipulation sous un MON (Mitutoyo) équipé d'un objectif x10, ramenant le grandissement total du microscope à x430. Le robot, qui possède trois billes en saphir pour se déplacer (actionneurs piézoélectriques), doit être posé sur une surface extrêmement lisse et dure. Le SINAPS nous a aidé à usiner des pièces afin de réaliser un support amovible (Fig. 49). Une pièce spéciale fabriquée à l'imprimante 3D par nos équipes a également été conçue pour placer l'échantillon à 90° du plan du support.

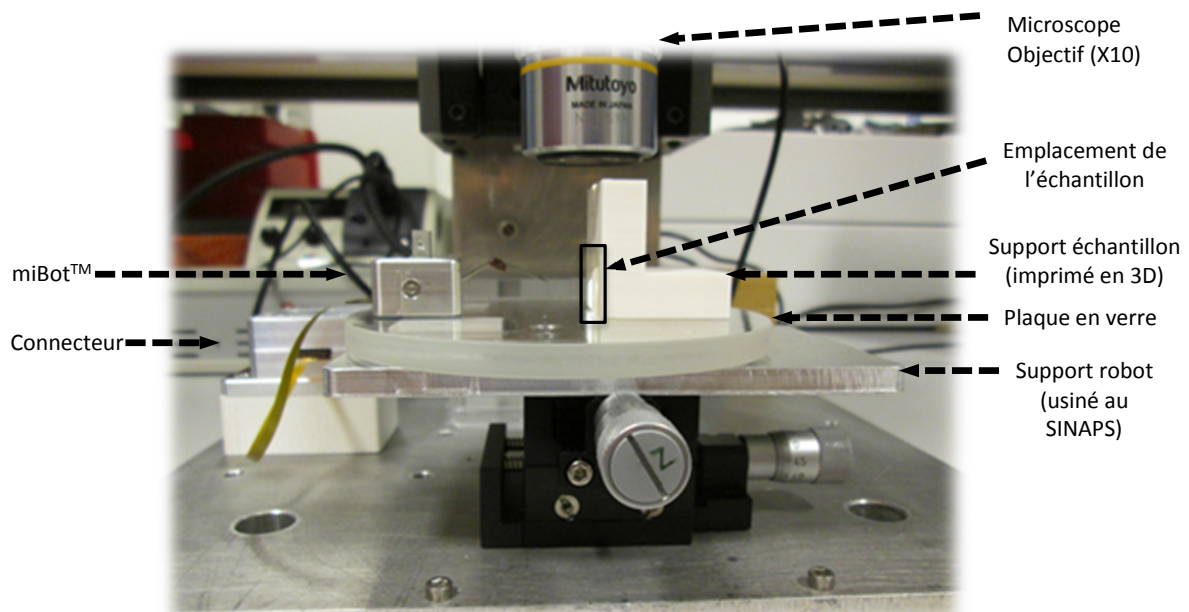


Fig.49 Photographie du dispositif utilisé pour la caractérisation avec un miBot™ comportant : un microscope numérique optique, un miBot, un support pour l'échantillon, une plaque en verre et un support.

1.2 Flexions de fils – manipulation à une pointe

Dans un premier temps, nous avons cherché à tester la reproductibilité des déplacements du robot et à quantifier la déformation appliquée au microfil par la pointe. La figure 50 montre les microfils utilisés dans cette partie, vus par MEB (Fig. 50a) et par le MON (Fig. 50b)

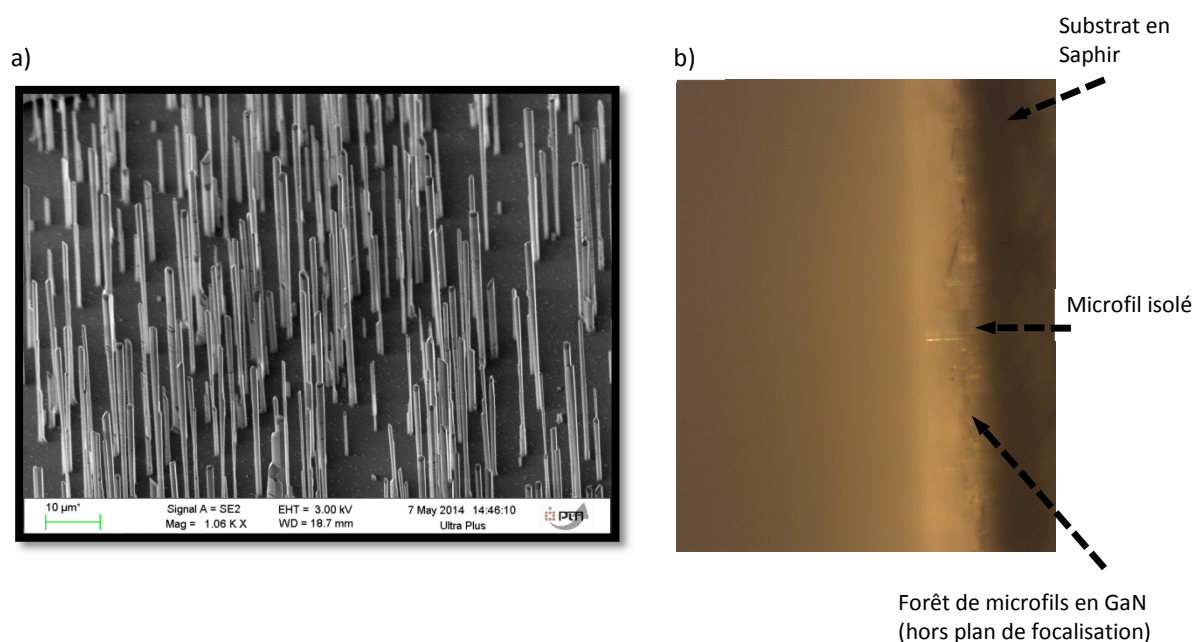


Fig.50 a) Image MEB des microfils en GaN utilisés pour les expériences de flexion, et b) image du même échantillon observé avec une inclinaison de 90° sous le microscope numérique optique (MON).

Les forêts denses de nanofils (10^5 - 10^7 nanofils/cm²) rajoutent une difficulté supplémentaire pour identifier des microfils suffisamment isolés (Fig. 50b). Pour pallier à ce problème, nous avons utilisé la pointe pour casser les nanofils environnants les plus courts et ne garder que des fils de longueur et de diamètre relativement importants (longueur comprise entre 30 et 70 μm). Le commandement du miBot se fait de manière très aisée par le biais d'un contrôleur de jeu (du type « game pad ») qui permet de faire toutes sortes de mouvements

ainsi que de régler les vitesses des déplacements horizontaux et verticaux. Nous appelons mouvements verticaux ceux assimilés à la variation de la hauteur de la pointe du robot (Z).

Les pointes utilisées lors de cette manipulation étaient en tungstène (W) ou en silice avec des diamètres compris entre 1 et 20 μm . Une plus grosse pointe facilite l'approche d'un nanofil (on est sûr de le déformer) mais une pointe plus fine permet de faciliter la visualisation et la précision du déplacement. Pour les expériences en flexion, une pointe de 5 μm de diamètre a été utilisée principalement.

La figure 51 montre un exemple de flexion d'un microfil. Après quelques jours de manipulation, la flexion à l'aide d'une pointe est devenue facile à reproduire. En revanche, trouver un microfil bien positionné pour être visualisé en même temps que fléchi n'est pas toujours trivial.

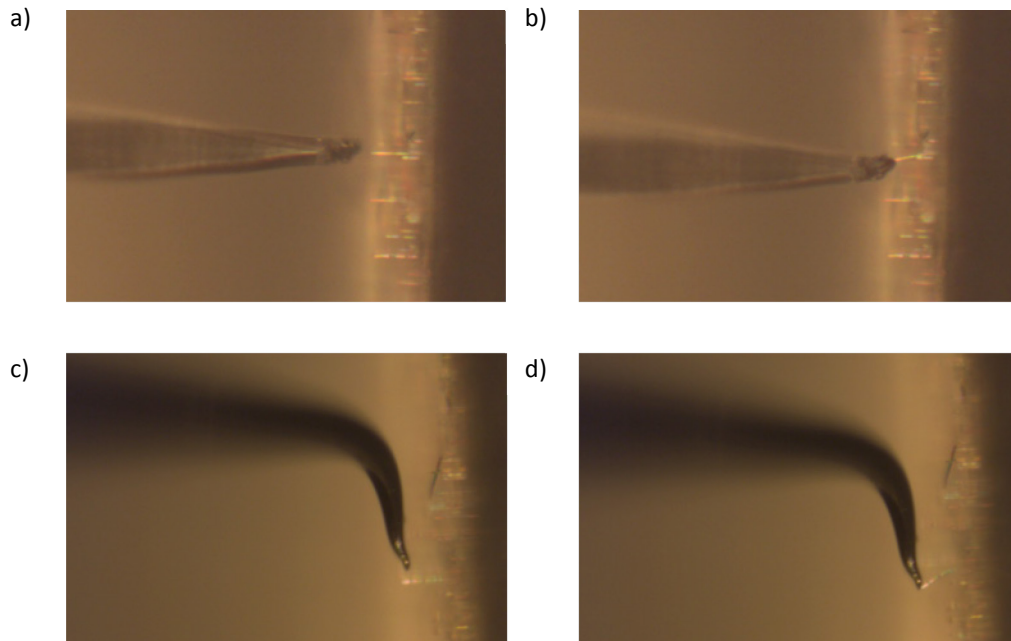


Fig.51 Image par MON d'un microfil en GaN fléchi par la pointe du manipulateur miBot : a) et c) état initial du microfil avant flexion, et b) et d) après flexion. a) et b) correspondent à une pointe en silice, c) et d) une pointe en tungstène, toutes les deux ayant un diamètre d'environ 5 μm à leur extrémité.

Avec ce dispositif, nous avons atteint des déflexions de l'ordre de quelques dizaines de μm (30-40 μm). La limite de rupture du nanofil variait d'un nanofil à l'autre.

1.3 Mesures électriques à une seule pointe

La configuration obtenue avec notre dispositif n'est pas sans rappeler l'expérience à l'AFM de Xu *et al.* [13]. Afin de réaliser des mesures électriques similaires avec nos miBotsTM, nous avons essayé d'enrouler un fil fin de cuivre autour de la pointe du robot (Fig. 52a) pour collecter des charges (le robot à notre disposition ne bénéficiant pas d'une sortie électrique pour la mesure). Le fil de cuivre était relié à un oscilloscope par le biais d'une sonde 10 M Ω (Fig. 52b). Le circuit est complété par la mise à la masse du substrat. Sachant que les nanofils sont obtenus sur un substrat saphir isolant, cette mise à la masse par la face arrière du substrat (Fig. 52c) n'est probablement pas optimale. Cependant les essais réalisés pour noyer la base des nanofils dans une électrode métallique commune ont échoué (dépôt trop épais par voie liquide, trop conforme par voie gazeuse). Afin de s'affranchir d'un important bruit à 50 Hz dans lequel le signal pourrait être noyé, la paillasse disposait d'un film en aluminium en guise de plan de masse commun à tous les dispositifs de mesure, ce qui a permis de réduire de manière significative le bruit parasite.

Malgré toutes ces précautions, la mesure d'un potentiel s'est avérée très compliquée. Lors des différents essais en flexion des microfils avec le système, aucun signal n'a pu être extrait, la mesure étant manifestement compromise par un environnement trop mal maîtrisé (signaux faibles, bruit, masse incertaine).

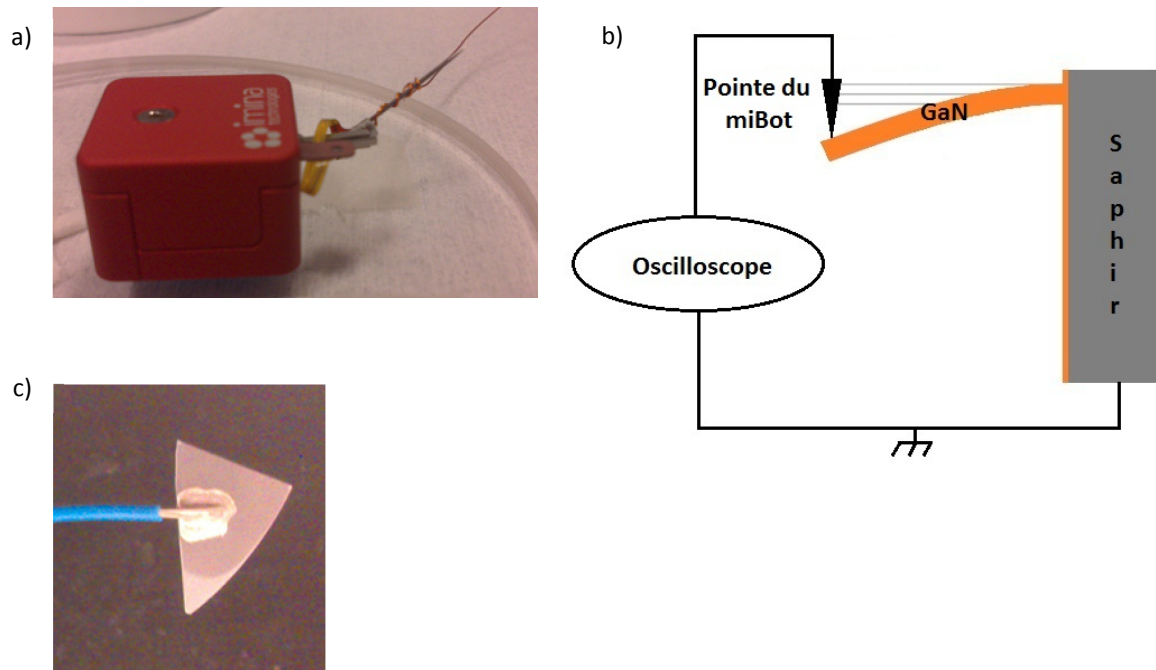


Fig.52 a) MiBot™ instrumenté pour extraire le signal à travers un fin fil en cuivre, b) microfil de GaN sur substrat saphir avec une connexion à l'arrière du substrat par de la laque d'argent pour le relier à la masse. c) Schéma du circuit de mesure.

Dès lors, nous avons exploré la possibilité d'appliquer au nanofil un environnement électrique de proximité mieux contrôlé par le biais d'une deuxième pointe instrumentée. C'est ce que nous allons maintenant décrire.

1.4 Manipulation à deux pointes – tests et problèmes associés

Dans la configuration à 2 pointes envisagée, l'avantage principal était d'utiliser l'une des pointes pour relier la base du nanofil à la masse. La deuxième pointe effectue alors la flexion et l'acquisition en même temps.

Notre laboratoire au CEA a pu bénéficier d'une collaboration avec la société IMINA Technologies pour le prêt du matériel, en particulier d'une plateforme qui permet de contrôler alternativement jusqu'à quatre robots et de 2 miBots™ possédant une sortie électrique.

Le matériel utilisé pour cette manipulation est le suivant (Fig.53):

- syDrive SD-10 piezoelectric controller : dispositif permettant de contrôler jusqu'à quatre miBots de manière alternative.
- MiBase BS-42 stage : plateforme-support où les miBots se déplacent. Cette plateforme à laquelle les miBots sont reliés permet de récupérer aussi les signaux électriques pouvant être mesurés par les pointes montées sur les miBots.
- 2 miBots™ BT-11 micromanipulateurs avec des pointes en tungstène de diamètre 1000 ou 500 nm.
- Microscope optique numérique (MON) Mitutoyo.
- Echantillon avec des microfils en GaN sur substrat saphir obtenus par voie MOCVD ($L \approx 30-50 \mu\text{m}$ et $\varnothing \approx 500-1000 \text{ nm}$). A titre d'information, ces nanofils sont malheureusement fortement dopés (concentration de porteurs $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), ce qui peut écranter l'effet piézoélectrique comme nous

l'avons vu au chapitre 2. Cependant, ces fils sont utilisés par notre groupe dans d'autres projets et nous savons qu'ils présentent tout de même un fort effet piézoélectrique, qui devrait être mesurable ici [7].

- Oscilloscope Tektroniks DPO 5054.
- Préamplificateur de tension à gain différentiel SR560 (avec une entrée à haute impédance 100 M Ω).

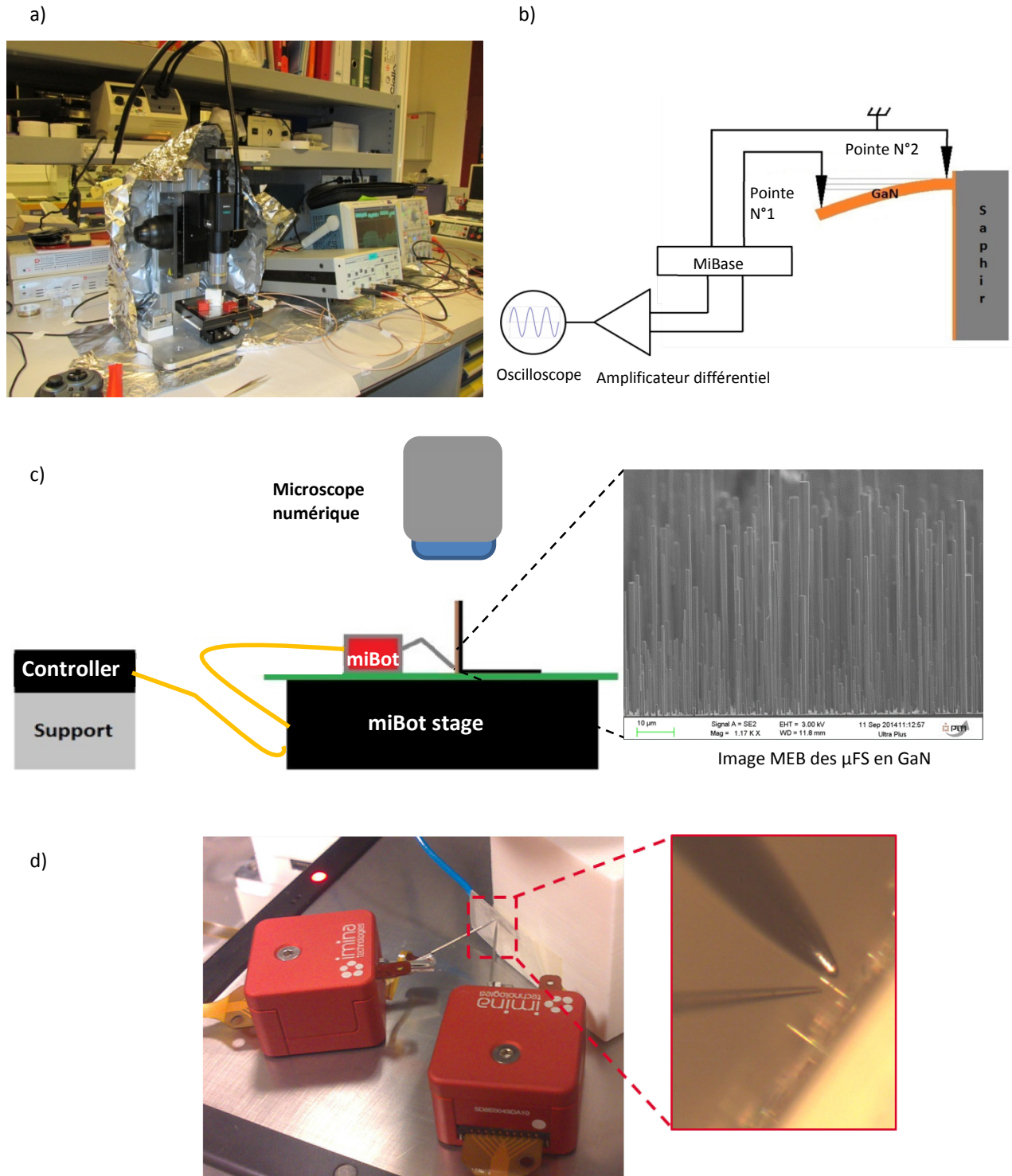


Fig.53 a) Photographie du banc expérimental utilisé pour la caractérisation à deux pointes, b) schéma du circuit du montage. c) Schéma illustrant le montage avec les différents composants et une image MEB des microfils, et d) photographie en cours de manipulation des robots en contact avec le microfil, l'encadré montre une image au MON du microfil et des deux pointes pendant la phase d'approche.

Le protocole employé est le suivant : l'une des deux pointes est amenée au contact de la base du microfil et reste fixe. Cette pointe est reliée à la masse électrique (par la suite on la nommera pointe 2). La seconde pointe, diamétralement opposée à la première vis-à-vis du nanofil induit la flexion au microfil et effectue l'acquisition en même temps (on la nommera pointe 1 par la suite). Les signaux collectés avec les deux pointes sont ensuite transmis à un amplificateur différentiel avec une haute impédance d'entrée (100 M Ω). La sortie de cet amplificateur était ensuite reliée à l'oscilloscope.

La figure 54 montre une séquence de photos prises avec le MON de la flexion d'un microfil effectuée avec cette nouvelle configuration.

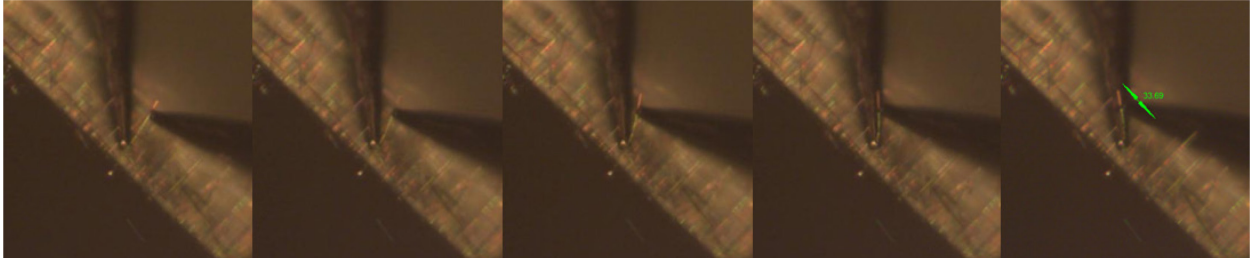


Fig.54 Séquence d'images montrant la flexion d'un microfil en GaN à l'aide de deux manipulateurs IMINA. La longueur du microfil est de 52 μm et la flèche atteint une valeur de 33 μm . La pointe de gauche (pointe 2) est fixe et légèrement à l'arrière-plan du nanofil. La pointe de droite (pointe 1) fléchit le nanofil dans la direction opposée à l'autre pointe.

Les acquisitions ont été faites suivant deux configurations possibles :

- Avec un mouvement lent de la pointe pour fléchir le microfil. La flexion du microfil s'effectue donc pas à pas. Le microfil est fléchi toujours dans le même sens et sans être lâché au cours d'une même acquisition. Le signal des actionneurs pour faire bouger la pointe du miBot™ est envoyé à raison d'une impulsion par seconde ($f=1$ Hz).
- Avec un mouvement rapide de la pointe pour fléchir le microfil: la pointe déplace le microfil à une vitesse bien plus importante que dans le cas précédent. Dans cette configuration au cours d'une même acquisition le microfil peut être sollicité et relâché plusieurs fois (c'est ce qu'on appellera un cycle par la suite). Le signal des actionneurs pour faire bouger la pointe du miBot™ est envoyé à raison de dix impulsions par seconde ($f=10$ Hz).

Par la suite on va analyser les résultats obtenus dans les deux cas.

Il est important de noter que dans ce dispositif à deux robots, si la contrainte électrique est appliquée de manière rigoureuse, en revanche la contrainte mécanique est légèrement modifiée du fait de la contre-réaction engendrée par la présence de la pointe à la base du fil. Ceci induit une nouvelle contrainte qui n'était pas prise en compte dans nos simulations du chapitre II. Il va donc de soi qu'en cas de succès de ces mesures à 2 robots, il faudra se poser la question de l'ajustement de ces conditions aux limites, soit dans le modèle, soit dans l'expérience.

1.4.1 Déplacements lents de la pointe

Les pointes utilisées ici ont un diamètre de 1000 nm. Dès les premiers essais, nous avons constaté la perturbation du signal à mesurer par le déplacement des miBots™. Ceci est clairement illustré par la figure 55, qui représente une capture d'écran de l'oscilloscope montrant un signal brut obtenu avec cette configuration. Nous pouvons y observer trois différentes zones :

- La zone 1 correspond à la configuration « au repos » où la pointe no. 2 est en contact avec la base du fil et où la pointe no.1 est immobile et pas encore en contact avec l'extrémité libre du microfil. Aucune commande de mouvement de la pointe no.1 n'est activée.

- La zone 2 correspond au moment où la commande de mouvement de la pointe no.1 est activée. Le miBot™ destiné à fléchir le microfil commence à bouger sans être en contact avec le microfil. On distingue bien une impulsion qui est due au déplacement imposé au miBot™. De plus, un offset est observé dès lors que la commande de mouvement de la pointe est activée.
- La zone 3 débute au moment où la pointe no. 1 entre en contact avec l'extrémité du microfil et commence à le fléchir. On y observe des signaux au niveau de la ligne de base qui sont liés à la flexion imposée au fil, ainsi que les impulsions associées au déplacement incrémental de la pointe.

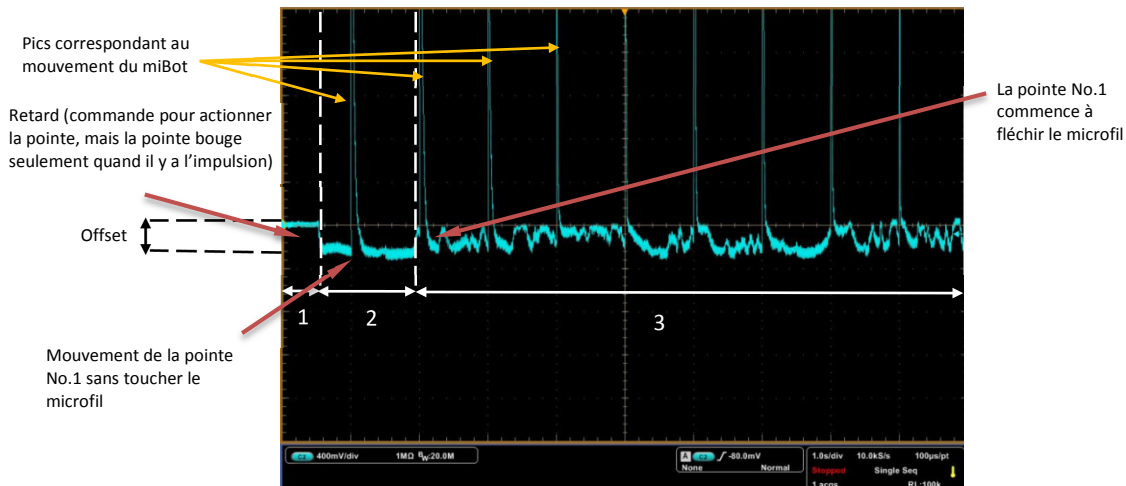


Fig.55 Acquisition faite lors d'une mesure à deux points avec un mouvement de la pointe lent et incrémental (flexion de plus en plus importante).

On constate que les amplitudes des impulsions induits lors du déplacement du miBot™ varient en fonction du mouvement (X, Y, R, Z, voir Fig. 48) et de la finesse des mouvements. Lors des manipulations, nous avons utilisé principalement 2 vitesses pour contrôler les robots: pour les mouvements grossiers et les mouvements fins. Le tableau 12 récapitule les amplitudes des pics parasites mesurées dans chaque cas.

Type de Mouvement	Mouvements grossiers ΔV (mV)	Mouvements fins ΔV (mV)
X	30	12,5
Y	20,4	16,7
R	34,6	21,9
Z	295,2	28,6

Tableau 12 Mesures des amplitudes des impulsions générées lors des mouvements des miBots™. Pour le type de mouvement se référer à la figure 42.

Ce comportement est inchangé lorsque les signaux sont collectés directement, sans passer par la miBase. Ce phénomène a été constaté pour la première fois par IMINA, qui a pu profiter de cette collaboration pour mettre en lumière ce dysfonctionnement de leur robot. La décorrélation des signaux n'a pas pu s'appuyer sur une méthode de calcul systématique et a donc été réalisée au cas par cas.

Les figures 56a et b correspondent à une acquisition brute et après traitement, respectivement. Après traitement, les pics parasites sont remplacés par des plateaux avec un signal de valeur zéro. La détermination d'une valeur d'offset est compliquée car on constate que lors de la flexion, cette valeur d'offset change.

Les signaux associés à la réponse du microfil sont plus visibles une fois que les impulsions ont été supprimées, et ont une amplitude de l'ordre de 6 mV.

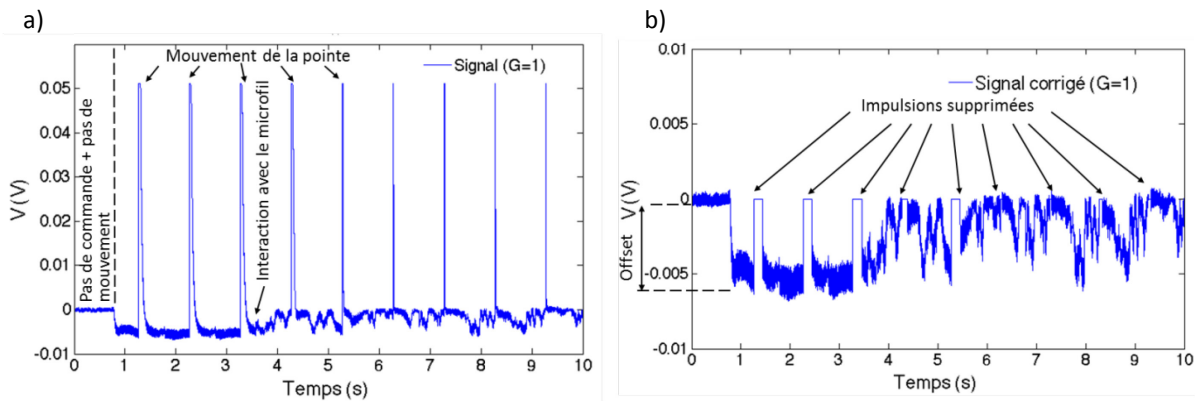


Fig.56 Acquisitions lors d'un mouvement lent de la pointe du miBot™ : a) acquisition brute, et b) acquisition après traitement pour enlever les impulsions associées au mouvement de la pointe.

Il reste cependant difficile de discerner une logique dans ce signal qui devrait correspondre à la réponse piézoélectrique du microfil. Voici les principales hypothèses :

- La sollicitation mécanique a lieu dans un régime quasi stationnaire du fait du mouvement très lent de la pointe. En effet, à cause de ce régime, il se pourrait que les espèces dopantes au sein du microfil aient suffisamment de temps pour se redistribuer et extraire des recombinaisons écrantant le piézopotential généré.
- L'interface entre la pointe et le microfil n'est pas connue. Il est possible que les signaux observés aient un lien avec la présence d'impuretés qui peuvent être chargées et déchargées avec le mouvement de la pointe.
- Il ne faut pas écarter la possibilité de la friction ou d'un potentiel de contact provoquant les perturbations observées.

Afin d'éliminer le premier point, nous avons donc décidé d'effectuer des tests en sollicitant le microfil plus rapidement.

1.4.2 Déplacements rapides de la pointe

Lors de cette manipulation, nous avons effectué plusieurs cycles de flexion pour une même acquisition. Rappelons qu'un cycle est composé de 3 phases : une première phase où la pointe entre en contact avec le fil et lui applique une flexion incrémentale avec des pas très rapprochés ; une seconde phase où la flexion est à son maximum, la pointe n'étant plus en mouvement ; et une troisième phase où la pointe se retire par une succession de déplacements rapides, relâchant la flexion sur le fil.

La figure 57a illustre le signal collecté lors de 3 cycles successifs, que l'on appellera « d'approche-retrait ». On y constate la présence d'impulsions de grandes amplitudes très rapprochées dans les phases 1 et 3 où la pointe se déplace par pas successifs très rapides. On remarque aussi que comme lors des essais lents, un offset est introduit lors des phases de déplacement de la pointe. La valeur absolue de cette offset est différente pendant les phases d'approche et de retrait.

La figure 57b montre le détail du 1^{er} cycle. Le signal est bien nul lorsqu'aucun mouvement de la pointe n'est activé. Le cycle débute lorsque la pointe entre en contact (quasi-immédiatement car les distances sont très faibles) avec le fil. Pour une valeur de flexion de 21 μm ($t=2,5\text{s}$) on remarque une singularité dans la courbe de potentiel. Une singularité similaire est observée dans la phase de retrait pour une valeur de flexion d'environ 20 μm ($t=4\text{s}$). Entre les 2 phases, la flexion est maximale à 28,8 μm de flèche et le potentiel collecté est nul. Ceci peut s'expliquer par la recombinaison et/ou l'écrantage des charges évoquées plus haut.

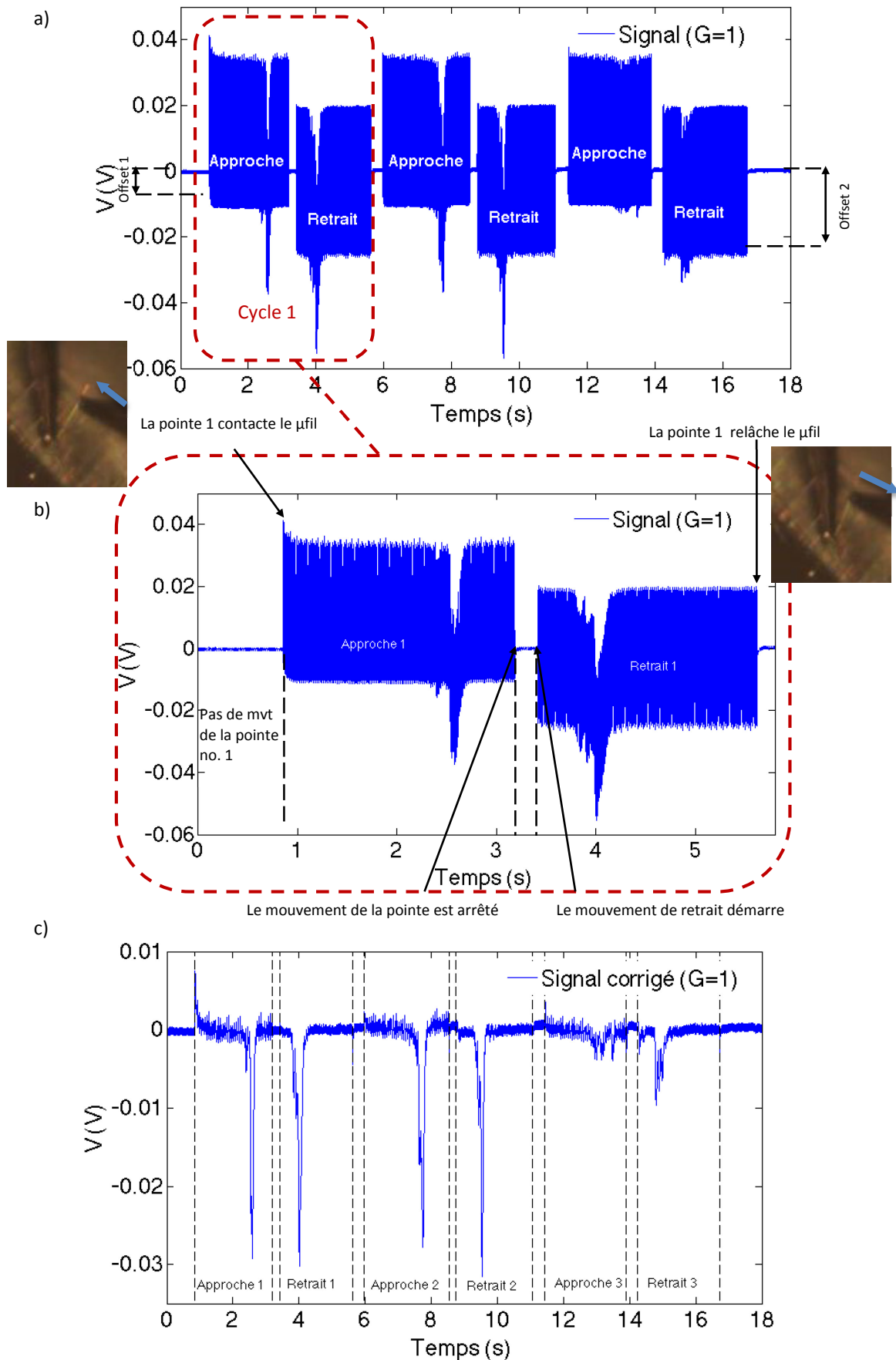


Fig.57 a) Acquisition lors de la flexion du microfil, montrant trois cycles (approche-retrait) ; b) zoom sur le premier cycle. Les images insérées correspondent aux images MON prises au moment correspondant du microfil en flexion ; et c) acquisition traitée après suppression des signaux produits par le déplacement de la pointe ainsi que des offsets.

Afin de mieux analyser les singularités présentes dans les phases d'approche et de retrait, on fait subir aux signaux un prétraitement. En supposant que les oscillations produites par le déplacement de la pointe suivent collectivement les variations induites par une possible réponse piézoélectrique du microfil, le signal a été traité à l'aide du calcul de la fonction enveloppe pour ne conserver que ces variations. Les offsets ont également été supprimés. Le résultat est montré sur la Fig. 57c. On observe de manière plus claire les singularités produites lors de la sollicitation du microfil pendant l'acquisition. Ces singularités prennent la forme de pics d'amplitude variables, systématiquement dans les valeurs négatives de potentiel. Ces pics ont des apparences similaires dans les 2 premiers cycles mais apparaissent de façon moins marquée dans le 3ème cycle. Les amplitudes des pics en phase d'approche atteignent une valeur de l'ordre de 30 mV et de 5 mV pour les deux premiers cycles et pour le troisième, respectivement. Les pics observés en phase de retrait sont du même ordre de grandeur que ceux produits dans la phase d'approche correspondante.

Le sens des pics observés interpelle également. En effet, ils sont tous négatifs, indépendamment de la phase d'approche ou de retrait. Ceci est cohérent avec le fait que la pointe qui fléchit le microfil se trouve toujours du même côté du microfil (du côté en extension). Logiquement, en réalisant une mesure sur la face en compression du fil, on pourrait observer un changement de signe, comme l'équipe de J. Zhou *et al.* [96].

A présent, focalisons-nous sur la valeur de 20 μm de flèche à partir de laquelle un signal est observé. Une explication peut être l'existence d'une valeur seuil à partir de laquelle l'état de polarisation électrique du microfil atteint une valeur suffisante (définie par le degré de flexion du microfil) pour que le potentiel piézoélectrique puisse entraîner un flux d'électrons dans le circuit extérieur produisant un courant [100], et donc un potentiel transitoire dans le circuit extérieur.

Une autre explication plausible est de considérer que l'interface pointe-microfil puisse jouer un rôle important dans les acquisitions effectuées. Il est possible d'envisager que l'on soit confronté à un phénomène de type « slip-stick » (glissé-collé) qui intervient pour une valeur bien précise de la flèche et entraîne une modification soudaine de la contrainte et engendre un flux de charges important ponctuellement.

Il est à remarquer également que lors de l'arrêt de la commande de mouvement, plus aucun signal n'est détecté, bien que le microfil soit à son état de flexion maximale. Il en est de même lors des premiers instants pendant la phase de retrait.

Nous avons décidé d'effectuer un essai en flexion en positionnant la pointe no. 1 à différentes hauteurs du microfil, en laissant l'autre positionnée à l'opposé au pied du microfil. Cette fois-ci nous utilisons des pointes de diamètre 500 nm. De manière globale les acquisitions sont toujours des impulsions juxtaposées produites par le déplacement de la pointe, comme celle de la Fig. 57a. En revanche, il a été constaté que les signaux montrent un pic négatif lors de la flexion du microfil et un pic positif lors du retrait. Ceci semble à première vue contredire les explications précédentes. La figure 58 montre les trois configurations étudiées, notamment les différentes hauteurs auxquelles la pointe a été placée par rapport au fil, ainsi que les signaux correspondants après traitement (même traitement que précédemment).

Pour la première position de la pointe, appelée H1, se situant au plus proche de l'extrémité libre du microfil (Fig. 58a), les pics obtenus après traitement ont des amplitudes de l'ordre du mV (Fig. 58d) et sont à peine visibles.

En contrepartie, pour la deuxième position (H2, Fig. 58b) les pics atteignent une valeur de l'ordre de 30-40 mV (Fig. 58e). On observe bien l'alternance de signe des pics dans les phases d'approche et retrait.

Pour la position H3, qui est la plus proche de la base (Fig. 58c), les amplitudes atteignent 40 mV (Fig. 58f).

Ici la valeur de flèche diffère des 20 μm obtenus précédemment, et varie selon la position de la pointe (cas H1, H2 et H3). En revanche, la valeur de la flèche « seuil » semble cohérente sur les différents cycles dans chacun des cas, et une certaine symétrie de positionnement des pics est constatée entre les phases d'approche et de retrait.

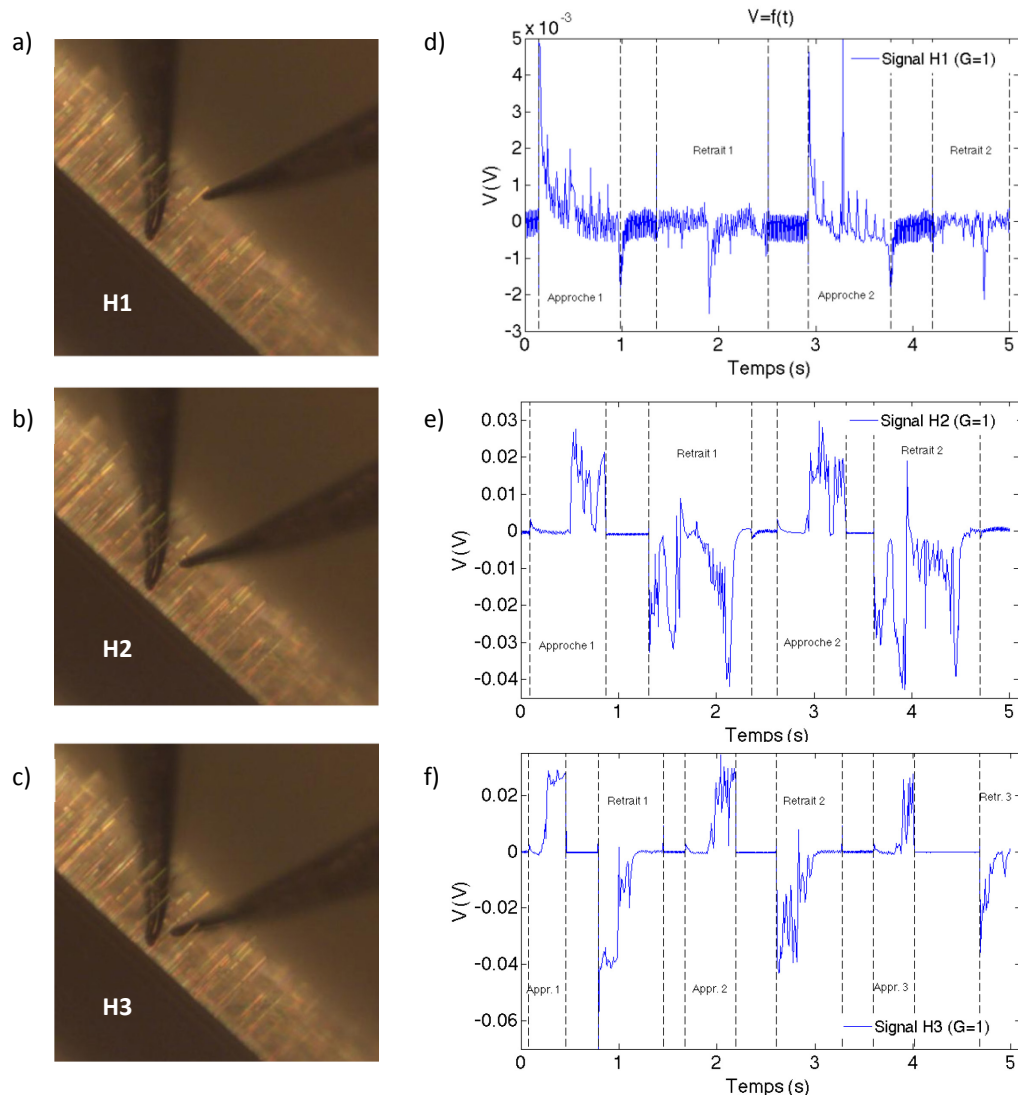


Fig.58 Photos prises avec le microscope optique numérique (MON) des deux pointes de diamètre 500 nm fléchissant un fil. La pointe 2 est fixe au pied du microfil, alors que la pointe no.1 est positionnée à trois hauteurs différentes : a) H1, b) H2 et c) H3. Après acquisitions pour les trois configurations et traitement des signaux, les enveloppes respectives des signaux sont montrées en d), e) et f).

On peut tenter d'expliquer l'alternance des signaux obtenus dans la façon dont les microfils sont synthétisés. En effet, une concentration très importante en silicium est présente dans la première phase de croissance, créant ainsi un gradient en concentration suivant la longueur du microfil. Cette concentration est plus importante à la base du microfil [98]. De plus, le silicium dopant est apporté par un flux de silane (SiH_4) et d'azote (N_2), alors que les précurseurs pour effectuer la croissance des microfils, l'ammoniac (NH_3) et le triméthylgallium (TMG) sont apportés dans une faible fraction molaire V/III, afin de favoriser la croissance verticale des microfils [101]. Ce flux de gaz va aussi induire un dépôt fin de SiN_x sur les surfaces latérales du microfil localisé principalement au pied et dans la première moitié de celui-ci environ.

Le nitrure de silicium ayant un comportement isolant, on peut s'attendre alors à une réponse de type capacitive, en particulier pour les caractérisations en H2 et H3, où le positionnement de la pointe est le plus bas.

En effet, lors de la flexion, la contrainte mécanique dans le microfil va générer une différence de potentiel grâce à l'effet piézoélectrique, qui a comme conséquence l'apparition de charges fixes négatives et positives du côté en extension et compression, respectivement. Ces charges fixes vont attirer les charges libres situées dans le circuit extérieur et qui à leur tour vont charger la capacité formée par les deux pointes (P1 et P2, Fig. 59) des miBotsTM et le système {microfil / dépôt de SiN_x }, créant ainsi un courant de déplacement dans le circuit

externe (Fig. 59). Ce courant va dans un sens lors de la flexion du microfil, et dans un autre sens lors du retrait de la pointe, ce qui expliquerait les signaux positif et négatif obtenus lors des acquisitions.

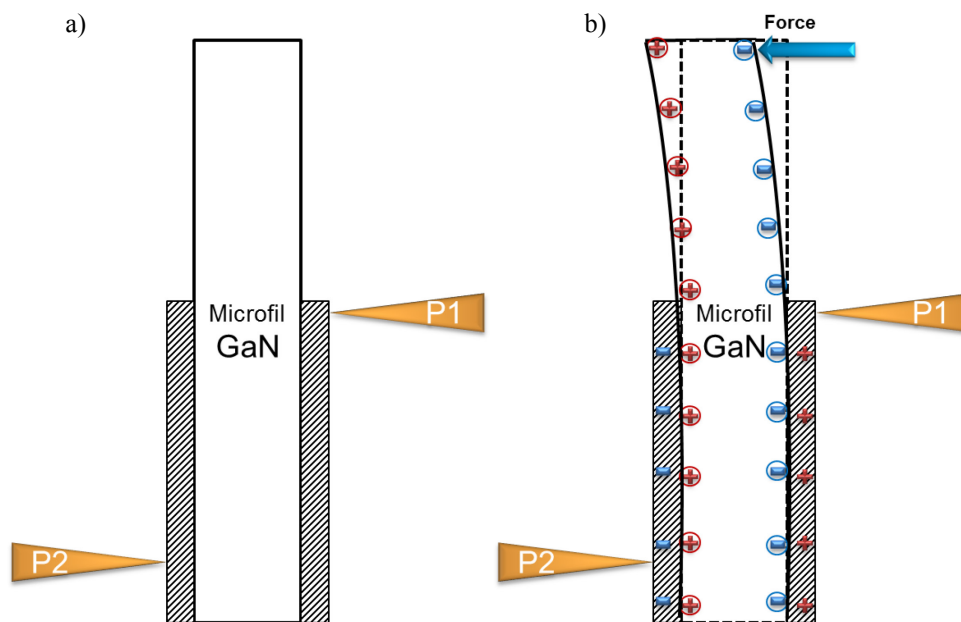


Fig.59 Schéma des pointes en contact avec le microfil à l'endroit où un fin dépôt de SiN_x le recouvre : a) microfil à l'état de repos, et b) lorsque la pointe 1 induit une flexion, faisant apparaître les charges fixes aux côtés du microfil et des charges fixes dans la partie hachurée, représentant un dépôt fin de SiN_x. Par des questions de simplicité, l'état de déformation n'est pas montré sur b).

Cependant ceci n'explique pas qu'en haut du fil (position H1) on ne retrouve pas 2 pics négatifs comme dans les premières mesures sur la figure 57. Des investigations supplémentaires seraient nécessaires, la composition chimique des fils semblant jouer un rôle primordial et cette composition présentant forcément une certaine dispersion parmi les fils d'un même échantillon. Ces expériences supplémentaires n'ont pas été menées pour l'heure, la période de prêt du matériel ayant expirée et une nouvelle demande devant être faite. Nous pouvons cependant déjà conclure sur un certain nombre de points concernant ces mesures.

2 Conclusion

Malgré les différents essais que nous avons pu effectuer, le temps pendant lequel nous avons disposé du matériel, notamment des deux manipulateurs miBots™, ne nous a pas suffi pour effectuer une analyse plus poussée et concluante. Outre la préparation de l'échantillon, la mise en place du dispositif a demandé beaucoup de précautions et d'inventivité.

Cette expérience a permis de montrer que la manipulation des microfils peut s'effectuer facilement avec des nanomanipulateurs sans forcément faire appel à des techniques de vide pour observer en temps réel les expériences. Il est difficile de dresser des conclusions définitives du fait, d'une part de la variabilité importante des résultats pour chaque microfil au sein d'un même échantillon, et d'autre part car nous avons mis en évidence la complexité des contributions, souvent entremêlées, mises en jeu dans la génération mais aussi dans la mesure de l'effet piézoélectrique. Notamment :

1. L'écrantage de charges par la présence de dopants.
2. La présence de potentiels flottants ou parasites liée à une mauvaise prise de masse ou à la commande de robots.
3. La qualité de l'interface pointe-microfil, qui peut être à l'origine d'un potentiel de contact ou de phénomènes de friction.
4. L'application de contraintes supplémentaires lors de la mesure à deux pointes par rapport à la configuration usuellement simulée.

Il est évident que nous avons été limité par la résolution du MON et le compromis avec la distance de travail. Un exemple d'équipement pouvant palier à ce problème est le microscope numérique de la société Keyence (série VHX-2000) qui permet d'effectuer des observations très haute résolution en s'affranchissant des limites des systèmes optiques, une reconstruction 3D claire avec une grande profondeur de champ et qui en plus permettrait d'effectuer des observations suivant un angle libre [102]. Ces caractéristiques permettraient d'effectuer des manipulations plus aisées au niveau de l'observation, et surtout offrirait un champ de vision plus large de l'ensemble des microfils et pas uniquement ceux qui sont présents dans le plan focal.

Globalement, nous avons réussi à mettre en œuvre et à monter un banc expérimental qui peut s'avérer de très grande utilité pour des caractérisations ultérieures en y apportant les modifications suivantes :

- La masse électrique doit impérativement être prise à la base des fils (sur l'une des surfaces) sans appliquer de contrainte supplémentaire si possible.
- IMINA cherche de son côté à résoudre la question des pics et des offsets liés aux déplacements des robots.
- En utilisant un microscope de meilleure résolution, on doit s'autoriser à observer d'autres fils crus avec des conditions de dopage différentes. Ceci nécessite également d'acquérir des pointes beaucoup plus fines auprès d'IMINA.

La question de la croissance d'autres types de fils sera abordée au chapitre suivant. Concernant l'application de la masse électrique, ceci renforce l'intuition développée au début de cette thèse selon laquelle le fil doit faire partie d'un pixel comportant des électrodes à sa base. Un tel objet nous permettrait de nous affranchir du problème de masse et permettrait du même coup de croiser la mesure par pointe avec une mesure réalisée directement via un circuit d'électrodes disposées au contact du fil. Ces questions sont abordées dans le chapitre V.

CHAPITRE IV. Croissance de nanofils en ZnO

Introduction

Il existe deux approches technologiques concurrentes pour la croissance des matériaux dans le domaine des micro et nanotechnologies :

- L'approche descendante ou « Top-Down », qui consiste à prendre un objet de dimensions macroscopiques et à le façonner en un ou plusieurs objets de dimensions caractéristiques micro ou nanoscopiques. C'est typiquement l'approche utilisée dans l'industrie de la microélectronique pour fabriquer des composants, par exemple de type CMOS.
- L'approche ascendante ou « Bottom-up », où l'on assemble de manière bien contrôlée des atomes et molécules pour créer des objets à l'échelle micro-nanométrique. Cette méthode de microfabrication additive est encore assez peu répandue en microélectronique mais permet d'envisager la conception de dispositifs de dimensions caractéristiques infiniment petites. Au même titre que l'on parle d'intégration hétérogène lorsque l'on introduit dans les filières microélectroniques des matériaux dits « exotiques », on parle parfois d'intégration hétérogène de nanostructures sur les puces microélectroniques. C'est cette notion d'intégration hétérogène qui est essentiellement traitée dans les deux chapitres qui suivent.

Pour ce faire, il faut que le procédé de croissance soit entièrement compatible avec les procédés technologiques utilisés en salle blanche. Les composants visés ici sont destinés à être intégrés en fin de procédé, une fois les circuits CMOS réalisés. Une des principales contraintes est alors le budget thermique imposé aux puces avec des températures qui doivent rester en dessous de 400 °C environ, afin de préserver d'éventuels composants électroniques présents sur la puce avant l'étape de croissance des nanofils.

Les nanostructures en ZnO, en particulier les nanofils, peuvent être synthétisées par différentes voies. Ces méthodes sont très diverses et souvent associées à de non moins nombreux domaines d'applications tels que les cellules photovoltaïques, les capteurs de gaz ou les diodes électroluminescentes (DEL), pour ne citer que les plus répandues. Le choix de la méthode de croissance est lié non seulement aux conditions de croissance, mais aussi à la qualité et la morphologie de fils que l'on souhaite obtenir.

Dans ce chapitre nous allons examiner de manière générale les voies de synthèse de nanofils en ZnO. Nous verrons pourquoi les techniques basse température sont particulièrement indiquées pour nos dispositifs et nous présenterons les étapes successives nous ayant permis de développer un procédé fiable pour l'obtention de nanofils de ZnO isolés et distribués en matrices.

1. Techniques de croissance de nanofils en ZnO

Nous allons nous concentrer ici sur les méthodes de croissance « bottom-up » de nanofils de ZnO. En effet, l'approche top-down, consistant à enlever de la matière au macroscopique jusqu'à l'obtention d'un objet ayant la forme et les dimensions désirées, fait appel à des étapes comme la photolithographie et la gravure en phase sèche ou humide. Les lithographies optiques ne permettant pas d'aller en deçà de la centaine de nanomètres, d'autres techniques sont aussi utilisées pour fabriquer des dispositifs de taille encore inférieures, comme la lithographie électronique, la lithographie par microscope champ proche ou encore le nanoimprint. Elle suppose de partir d'un matériau massif de très bonne qualité cristalline ce qui n'est pas facile à obtenir en intégration « above IC ». De plus les procédés de microfabrication successifs vont en modifier la structure cristalline sur les

faces exposées et bien que la morphologie soit souvent extrêmement bien maîtrisée (Fig. 60a), dans le cas du ZnO et de sa piézoélectricité intrinsèque liée à sa structure cristalline, cette limitation peut s'avérer très critique.

Cette approche s'avère cependant bien adaptée pour la fabrication de matrices ordonnées et qui peuvent être intégrées de manière fiable à l'échelle des wafers pour des dispositifs de grande surface. Elle est par exemple utilisée pour la fabrication de cristaux photoniques [103], mais les nanofils ainsi réalisés sont formés dans le substrat lui-même, ce qui n'est pas la configuration souhaitée ici.

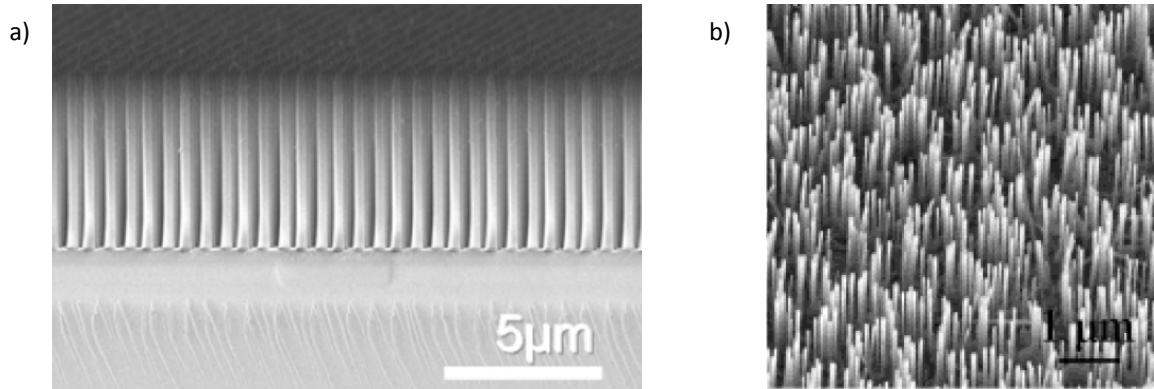


Fig.60 a) Matrice de nanofils en GaN obtenus par l'approche top-up [104], et b) nanofils en ZnO obtenus par une approche bottom-up [105].

D'un autre côté, l'approche « bottom-up » consiste à assembler les éléments constituant le nanofil par des techniques de croissance dites physiques ou chimiques.

Ici, la problématique consiste à effectuer une croissance d'un cristal de morphologie et de structure cristalline maîtrisées. Les techniques utilisées pour l'obtention de nanostructures unidimensionnelles impliquent en général:

- (i) Soit l'utilisation d'un catalyseur à haute température (goutte). La présence des éléments constitutifs du semiconducteur sous forme gazeuse, conduit à la formation d'un alliage liquide au sein de la goutte. Lorsque le seuil de saturation est atteint dans la goutte, il y a précipitation du matériau semiconducteur à l'interface goutte-substrat, donnant lieu à la nucléation du matériau sous forme solide. Le diamètre est fixé par la taille du catalyseur. C'est la méthode de croissance à l'équilibre vapeur-liquide-solide (VLS) largement utilisée pour la croissance de nanofils de différents matériaux semi-conducteurs, dont ZnO [106].
- (ii) Soit l'utilisation d'une structure cristallographique anisotrope. Celle-ci peut permettre la croissance privilégiée selon une direction.
- (iii) Soit l'utilisation de substrats pré-patternés pour contraindre spatialement la croissance d'un germe par utilisation d'agents passivants en dehors des zones de croissance prédéfinies.
- (iv) Soit une combinaison de plusieurs de ces éléments.

Un exemple de nanofils en ZnO obtenus par l'équipe de W. Wang *et al.* par une approche bottom-up est donné sur l'image 60b.

Ces deux approches de synthèse de nanofils peuvent être mises en œuvre par le biais de divers procédés de croissance utilisés couramment dans l'industrie des microtechnologies. Nous les avons regroupés en fonction de la température des procédés puisque c'est un point critique dans le problème qui nous concerne.

1.1 Techniques de croissance haute température

1.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD)

La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) se caractérise par l'apport des précurseurs chimiques sous forme gazeuse qui réagissent chimiquement au contact de la surface (réaction hétérogène) et éventuellement dans la phase gazeuse (réaction homogène). Les méthodes fondées sur ce principe de

fonctionnement nécessitent le plus souvent que la surface du substrat soit à haute température pour activer les réactions et la cristallisation de la matière.

Dans le cas particulier où les précurseurs sont apportés par des sources organométalliques, on parle de MOCVD. Lorsque la structure cristalline du matériau déposé est cohérente avec celle du substrat, on parle d'épitaxie et de MOVPE (épitaxie en phase vapeur aux organométalliques, acronyme en anglais). Cette technique est par exemple largement utilisée pour la croissance des nitrures formés avec les éléments de la colonne III, et permet d'effectuer des croissances sur de grandes surfaces. Le dépôt a lieu sous vide ou à pression atmosphérique. Les températures associées à la synthèse de nanofils en ZnO sont comprises entre 750 et 850 °C (Fig. 61a) [107], et sont de l'ordre de 1000 °C pour les nanofils en GaN [101].

1.1.2 Dépôt par laser pulsé (PLD)

Les dépôts effectués avec cette technique reposent sur l'interaction d'un faisceau laser impulsif (de l'ordre de la nanoseconde) concentré sur un matériau cible à l'intérieur d'une enceinte sous vide. Le matériau est éjecté de la cible en suspension gazeuse à proximité du substrat, où il se dépose. Le processus a lieu sous vide poussé ou en présence d'un gaz. On utilise par exemple l'oxygène associé à une cible métallique pour le dépôt des oxydes. La température de synthèse varie suivant le matériau à déposer. Dans le cas des nanofils de ZnO, la température peut varier entre 870 et 1100 °C (Fig. 61b) [108].

1.1.3 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

Le dépôt par jet moléculaire est une technique dans laquelle un ou plusieurs jets moléculaires sont envoyés directement vers un substrat. Le dépôt a lieu sous ultra-vide (10^{-8} Pa) pour permettre d'avoir un libre parcours moyen (distance moyenne parcourue par une particule entre deux impacts successifs) de l'ordre du mètre. L'absence d'autres gaz contribue à la très haute pureté des dépôts qui peut être atteinte avec cette technique.

Il s'agit de l'une des techniques les plus sophistiquées et, par conséquent, les plus chères à mettre en œuvre. Cette technique est plutôt utilisée pour le dépôt de couches minces [109], bien que la synthèse de nanofils (souvent courts $\approx 1 \mu\text{m}$) soit également répandue. A titre d'exemple, la figure 61c montre des nanofils en GaN synthétisés à 780 °C par R. Songmuang et al. [110].

La figure 61 illustre des exemples de synthèses à haute température de nanofils en ZnO et GaN.

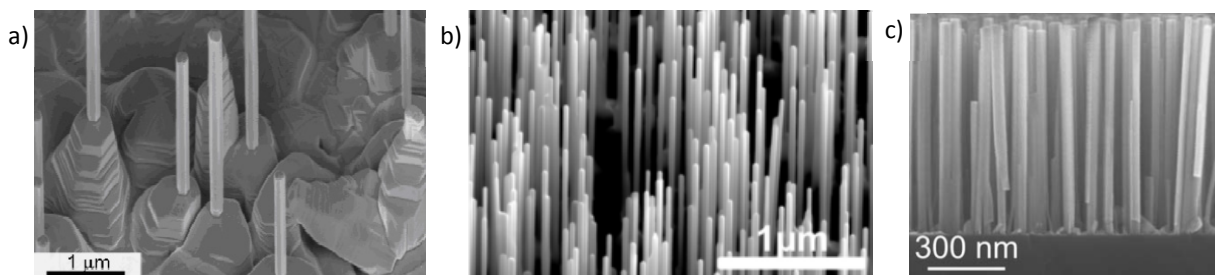


Fig. 61 Images MEB de nanofils en ZnO synthétisés à haute température par a) MOVPE [107], b) PLD [108] et c) nanofils en GaN synthétisés par MBE [110].

1.2 Techniques de croissance basse température

La croissance de nanofils en phase vapeur conduit à la formation de nanofils de ZnO ayant une très bonne qualité structurale et optique mais reste une voie de synthèse relativement coûteuse nécessitant d'appliquer une haute température. Elles ne sont pas adaptées à notre objectif. On peut leur opposer les techniques de croissance par voie chimique en phase liquide, bas coût, simples à mettre en œuvre, adaptables pour une application et production à grande échelle, tout en permettant de faire pousser des nanofils à basse température (< 100 °C) sur divers substrats ayant une taille et une forme variables. Le compromis se fera alors sur la qualité cristalline des nanofils, parfois sur la reproductibilité des procédés.

Dans cette sous-section je vais décrire deux techniques de synthèse auxquelles j'ai fait appel pour la synthèse de nanofils lors de cette thèse: la synthèse électrochimique et la synthèse hydrothermale (appelée aussi dépôt en bain chimique). Très rapidement, la seconde technique a révélé un plus grand potentiel pour les applications nous concernant.

1.2.1 Synthèse par dépôt électrochimique

L'électrodéposition est un procédé électrochimique qui consiste à déposer, par l'action d'un courant électrique, un métal ou un oxyde de métal sur un support conducteur, que l'on appellera électrode de travail.

Dans le cas d'un dépôt de métal, une charge négative est appliquée à l'électrode qui est immergée dans une solution contenant un sel métallique M^+A^- . Les ions M^+ chargés positivement sont attirés vers la cathode. Lorsqu'ils arrivent à l'électrode chargée négativement et si l'énergie fournie est suffisante, les électrons fournis réduisent en métal les cations métalliques à la surface de l'électrode:



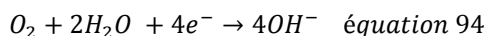
Un montage à trois électrodes est souvent utilisé. Il est composé d'une électrode de travail (ET, celle où se fera le dépôt), d'une électrode de référence (ER, pour mesures de potentiel) qui est, souvent une électrode au calomel saturée (ECS) dont le potentiel est fixe, et une électrode auxiliaire (CE, contre électrode), qui est généralement en platine ou en carbone et qui n'est pas attaquée dans le milieu d'utilisation (Fig. 62).

Le dépôt peut avoir lieu selon deux modes différents. (i) Le mode potentiostatique où l'électrode de travail est maintenue à un potentiel constant par rapport à la contre électrode. Ainsi le courant entre la contre électrode et l'électrode de travail va fluctuer dans le temps. (ii) Le mode galvanostatique, où le courant entre la contre électrode et l'électrode de travail est maintenu à une valeur constante.

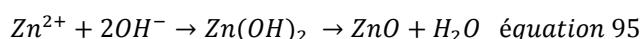
Le ZnO est déposé de façon galvanostatique ou potentiostatique à des températures inférieures à 100 °C à partir de solution aqueuses de sels de Zn et en présence d'anions OH^- . Ces anions proviennent d'une source d'oxygène qui peut être un peroxyde d'hydrogène, un nitrate de zinc ou de l'oxygène moléculaire. Les réactions de réduction de l'oxygène provenant des précurseurs cités précédemment, entraînent la formation des ions hydroxyde sur la surface de l'ET [111]. Les précurseurs de cations Zn^{2+} de divers sels sont utilisés : $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$.

Dans le but d'augmenter la conductivité dans les solutions pour le dépôt, différents électrolytes support sont ajoutés, comme KCl ou NaCl.

L'application d'une tension ou d'un courant à l'ET entraîne la formation des ions OH^- . La réaction mise en jeu est la suivante :



Les anions OH^- s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui provoque une augmentation du pH local. Ensuite les ions Zn^{2+} réagissent avec les ions OH^- sur la cathode pour précipiter sous forme d'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$). Ce composé se déshydrate pour former de l'oxyde de zinc (ZnO) dû à la supersaturation, comme le décrit la réaction ci-dessous :



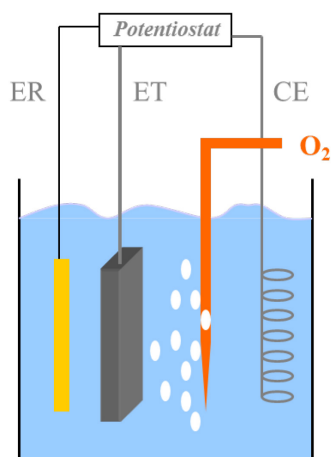
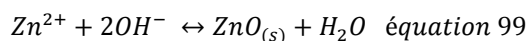
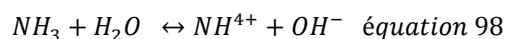
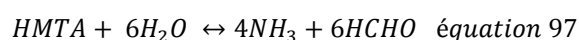
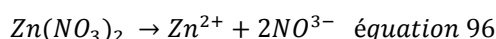


Fig.62 Schéma de la cellule électrochimique, montrant le montage à trois électrodes : électrode de travail (ET), électrode de référence (ER) et contre électrode (CE).

1.2.2 Synthèse par dépôt en bain chimique (CBD) ou hydrothermale

Il s'agit d'une méthode de croissance qui consiste à décomposer les précurseurs chimiques, présents en solutions aqueuse, pour former le ZnO. L'avantage principal de ce type de croissance par rapport à des techniques de synthèse comme la MOCVD est la faible température du procédé qui nous permet d'utiliser une grande variété de substrats, y compris des substrats flexibles ou des circuits microélectroniques. Les espèces chimiques les plus courantes que l'on peut trouver dans la littérature pour la synthèse hydrothermale de nanofils en ZnO sont le nitrate de zinc hexa-hydrate $Zn(NO_3)_2 \bullet 6 H_2O$ et l'hexaméthylène tétramine, appelé aussi HMTA $((CH_2)_6N_4)$. La Tableau 13 montre une compilation non-exhaustive des références sélectionnées et analysées pour mettre en place un protocole pour la synthèse de nanofils en ZnO au sein de notre laboratoire. Ce tableau montre la variabilité des paramètres utilisés par les différentes équipes, telles que les concentrations de précurseurs, le type de substrat, la température de croissance, le type de structures obtenues et leurs caractéristiques. Pour une comparaison avec d'autres techniques par voie chimique autres à la croissance hydrothermale, telle que la croissance électrochimique, le lecteur pourra se reporter à d'autres références comme [2].

Lors de sa dissolution dans l'eau, le $Zn(NO_3)_2$ fournit les ions Zn^{2+} qui sont nécessaires à la croissance du ZnO (éq. 96). Les molécules de H_2O dans la solution, contrairement à une croissance où la médiation se fait par des espèces alcalines, fournissent les ions O^{2-} . Les équations 97 et 98 font intervenir l'agent chimique HMTA, qui est une amine non ionique et dont la fonction exacte n'est pas totalement bien comprise. Le HMTA se colle aux surfaces non polaires, ce qui favorise une croissance anisotrope dans la direction [0001] de la structure cristalline du ZnO [114] et renforce l'effet de la croissance rapide suivant les surfaces polaires de la structure wurtzite du ZnO. Le HMTA sert aussi comme base faible et tampon de pH dans la solution [115]. L'ensemble de réactions chimiques gouvernant le processus de formation des NFs en ZnO est le suivant (cf. [116], [117], [118]):



De manière générale, d'après l'état de l'art, les réactions chimiques peuvent être contrôlées en ajustant les paramètres des réactions, tels que la concentration des précurseurs, la température imposée. Ces paramètres peuvent en fait pousser l'équilibre des réactions dans un sens ou dans l'autre. Par exemple, S. Xu *et al.* [121] ont trouvé qu'en effectuant de croissances de nanofils avec des concentrations allant de 0,1 à 5 mM (avec un rapport des concentrations des précurseurs HMTA et nitrate de zinc constant), la densité de nanofils augmentait beaucoup. La concentration des précurseurs peut donc servir à contrôler la densité des nanofils. Ils ont également trouvé que le processus de croissance peut être divisé en trois étapes. La première étape est caractérisée par la croissance latérale. La seconde est dominée par la croissance longitudinale, et la troisième est décrite comme une croissance proportionnelle. Selon leurs conclusions, la température influe la morphologie des nanofils obtenus. Dans leur cas, la température idéale est de 70°C pour l'obtention de NFs avec un rapport d'aspect élevé et avec une morphologie hexagonale bien définie.

En fait, l'influence de la température peut être expliquée par la théorie de la nucléation et de la croissance cristalline. Lorsque la température est basse, la mobilité et la longueur de diffusion des ions sur le substrat sont plutôt réduites, limitant la diffusion des ions et formant ainsi des grands noyaux de nucléation. On s'attend à obtenir des nanofils de gros diamètre et en conséquence une densité de nanofils faible.

A haute température, la mobilité et la longueur de diffusion des ions sont suffisamment grandes. Il leur est énergétiquement plus favorable de contribuer à la croissance d'un nanofil en cours de formation plutôt que d'amorcer la croissance sur un nouveau site de germination. On obtient donc également une faible densité de nanofils, même si la raison en est différente. C'est pourquoi en effectuant une croissance à une température « intermédiaire » peut alors conduire à une forte densité de nanofils.

L'état de l'art nous montre aussi que la nature du substrat et l'empilement de matériaux utilisé pour la croissance de nanofils joue un rôle important. Les paramètres à utiliser comme la concentration de précurseurs ou la température de croissance peuvent en être affectés, et changer suivant le type de substrat et de couche de germination utilisés. Par exemple S. Xu *et al.* [126] ont utilisé une couche de germination en ZnO de 50 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation cathodique. Les conditions utilisées pour la croissance des nanofils ont été une concentration équimolaire des précurseurs de 5 mM à 95 °C pendant 24 h. Alors que M. Ladanov *et al.* [129] ont utilisé une couche de ZnO déposée par ALD (atomic layer deposition), une concentration équimolaire de 25 mM pour les précurseurs à 80 °C pendant 2 h.

Type de structure	Dimensions (nm)	Conditions	T° synthèse (°C)	Substrat	Réf.
Couche épitaxiée	5-15 µm (1 µm/h)	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (0.025M); NH ₄ NO ₃ (0.3M), NH ₄ OH (pH 10), t=24h	90	MgAl ₂ O ₄ (111)	[119]
Nanorods	D≈1000, L≈10000, (1µm/h)	(Zn(NO ₃) ₂ •4H ₂ O, (0.1M), HMTA (C ₆ H ₁₂ N ₄) équimolaire, t=1-10h.	90	SnO ₂ polycristallin ; Si ; SiO ₂ ; ITO	[117]
Nanorods	Nanorods D≈100-200, L≈10000	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O, (10mM pour nanorods et 1mM for NFs), HMTA (équimolaire).	95	SnO ₂ polycristallin; saphir; Si/SiO ₂ ; or couches de ZnO nanostructurées	[120]
Nanorods	-	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (0-20 mM), HMTA (0-20 mM), t=0.5-48h.	60-95,	Si/Ti(20nm)/ Au (50nm); Si ; Kapton	[121]
Nanorods et couches denses	Nanorods, couche denses en fonction du rapport KCl/Zn	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (0.05M) + HMTA (0.05 M) + KCl/Zn (0.025, 0.5, 1, 2), t=6h	90	Verre/couche ZnO (30nm)	[122]
Nanorods	D≈50-90, L≈1700	Zn(NO ₃) ₂ (1-40mM) + NH ₃ •H ₂ O (0.1-5mL), t=6h.	60-90	Si/ couche de germination en Zn (40nm)	[123]
Nanorods	Si(100): (D1,L≈2000) Si(111): (D2>D1, L≈3000-4000) après 6h (1µm/h)	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (20 mM), HMTA (20 mM), t=3-6h.	95	Si (100) et Si (111) avec couche ZnO	[124]
Matrice de NFs	-	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (2 mM), HMTA (2 mM), t=16h.	60-90	Si(100)/Ti(20nm)/Au(50nm) Saphir/n-GaN:Si	[125]
Matrice de NFs	-	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (5 mM), HMTA (5 mM), t=24h.	70-95	Si/Cr (5nm)/ couche ZnO (50nm) Saphir/n-GaN:Si	[126]
NFs	D=50, densité: 90/µm ² D=70 densité: 70/µm ²	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (2.5mM, 5mM) + HMTA (rapport Zn/HMTA= 1:1, 1:2, 1:4), t=6h.	70-90	Si (100)/ couche ZnO (pulvérisation cathodique 50nm) Si (100)/ couche ZnO (pul. cat. 200nm)	[127]
NFs	D=40, L=325 (rapport d'aspect=8)	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (30 mM), HMTA (30 mM), T=90°C, t=1h	90	ZnO monocristallin (000-1) - polarité O	[116]
Nanorods	D=5-80 D=50-130	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O, HMTA, T=60°-90°C, t=2h. Les échantillons ont été séchés à l'air à 80°C pendant 16h.	80°C 90°C	Verre/couche en ZnO (cristallites de ZnO)	[128]
NFs	D=110-150, L=2000	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (4 mM), HMTA (4 mM), t=3h.	85	ZnO monocristallin c-sapphire/ZnO (PLD) Si (111)ZnO (PLD) Sapphire/Pt/ZnO (PLD) Si (100)/ZnO(pulv. cat.)	[93]
NFs	D=52.5, densité= 100/µm ² D=29.7, densité= 255/µm ² D=25.1, densité= 729/µm ²	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (25 mM), HMTA (25 mM), t=2h.	80	Si-n (100)/ZnO (ALD-150°C) Si-n (100)/ZnO (ALD-200°C) Si-n (100)/ZnO (ALD-250°C)	[129]

Tableau 13 Récapitulatif des données existantes pour la croissance de nanostructures en ZnO à basse température par voie hydrothermale sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour mettre en œuvre notre procédé de croissance.

Par la suite je vais décrire plus en détails la façon dont j'ai implémenté le protocole de croissance de NFs en ZnO en solution chimique à basse température, dans le but de les utiliser pour le développement du dispositif envisagé dans cette thèse.

2. Résultats de croissance électrochimique

Pour les essais effectués en croissance électrochimique pendant ce projet de thèse, j'ai pu travailler en collaboration avec Valentina IVANOVA, experte au CEA-Leti. Les espèces chimiques utilisées lors de ces expériences ont été ZnCl_2 , O_2 (oxygène moléculaire) et KCl.

Les nanofils ont été déposés potentiostatiquement à $-1,0$ V par rapport à l'ER, qui est l'électrode au calomel saturée (noté aussi 1 vs ECS), à partir d'une solution aqueuse contenant $0,5$ mM de ZnCl_2 et 1 M de KCl, imposant une densité de charge de passage de 10 C/cm^2 [112],[113]. Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure, avec une résistivité de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (eau milliQ), et la température du bain a été fixée à 85°C . La solution était saturée en oxygène moléculaire et agitée avec un barreau magnétique. Nous avons utilisé différents substrats de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ environ.

Les premiers résultats sur un substrat Si(100) sont montrés sur les figures 63a et b. Des nanofils ont été observés sur certaines zones isolées de l'échantillon. La plupart d'entre eux étaient couchés, et non verticaux. Il est cependant possible d'identifier sur tous les nanofils les facettes hexagonales de la structure wurtzite du ZnO. La densité observée de nanofils était faible et inhomogène.

Les longueurs des nanofils obtenus atteignent $5 \mu\text{m}$, avec des diamètres de l'ordre de 400 nm avec une forte dispersion. La croissance de nanofils sur Si se fait de manière non homogène, avec différentes morphologies. Les difficultés rencontrées sont sans doute liées à la nature semi-conductrice du substrat en Si, car la croissance électrochimique se fait préférentiellement sur des substrats conducteurs, pour que le passage de courant dans l'électrode (ici le substrat) soit facilité.

Ainsi, les dépôts effectués sur d'autres types d'échantillons comme Si(100)/ SiO_2 /Ti (10 nm)/Au (100 nm), assimilés à des substrats conducteurs du fait de la couche supérieure métallique, ont conduit à des résultats très différents. La densité de nanofils est bien plus importante et leur verticalité est remarquable. Les diamètres sont compris entre 100 et 150 nm , et les longueurs entre 1 et $1,5 \mu\text{m}$ (Fig. 63c et d).

Les nanofils synthétisés sur les échantillons Si(100)/Cr (20 nm) sont moins denses et présentent une inclinaison par rapport au cas précédent. Les dimensions obtenues sont $D \approx 1-2 \mu\text{m}$ et $L \approx 5-10 \mu\text{m}$ (Fig. 63 e et f). Il est possible que dans ce cas la couche métallique n'ait pas été suffisamment épaisse, homogène ou continue pour assurer une bonne conductivité.

Deux échantillons de type Si (100)/ ZnO ont été réalisés par dépôt de couches de ZnO par ALD avec deux épaisseurs de ZnO de 20 et 50 nm. Ces échantillons ont été testés pour le dépôt électrochimique de nanofils (Fig. 63g et h). Nous avons constaté, comme dans le cas de la croissance sur substrat Si(100), que la croissance ne se passe pas aussi bien que lors de l'utilisation d'une couche métallique. Les nanofils présentent une grande dispersion en morphologies, et dans le cas de la couche de 50 nm, il y a nucléation de plusieurs nanofils à partir d'un tronc commun (cf. Fig. 63h). Ceci s'explique par la faible épaisseur de ZnO déposée ainsi que par les mauvaises propriétés conductrices du ZnO intrinsèque (non dopé).

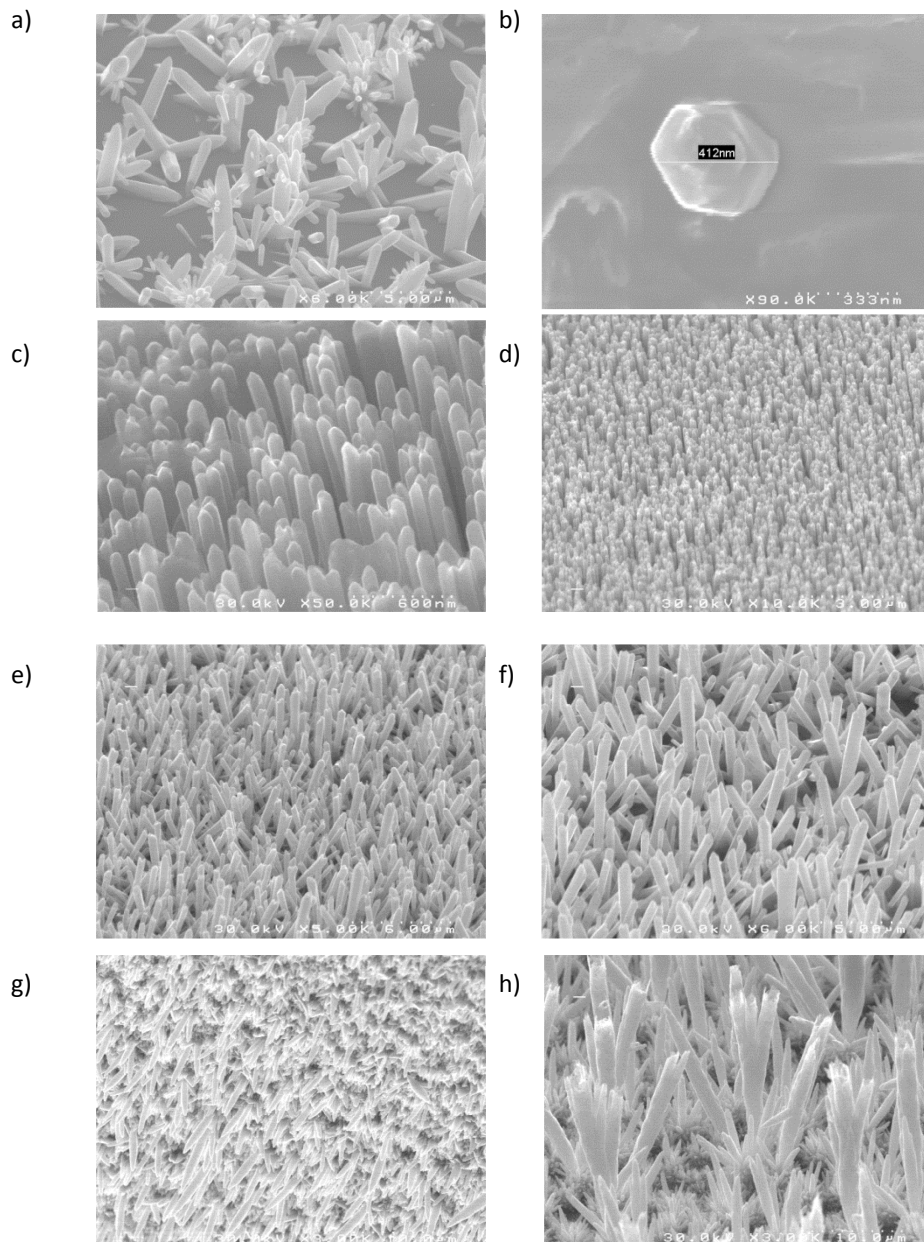


Fig. 63 Images MEB des nanofils en ZnO synthétisés par voie électrochimique sur différents substrats : a) et b) sur Si(100) ; c) et d) sur Si(100)/SiO₂/Ti(10nm)/Au(100nm) ; e) et f) sur Si(100)/Cr (20 nm) ; g) et h) sur Si(100)/ZnO ALD, avec une épaisseur de couche de ZnO de 20 et 50 nm, respectivement.

Malgré les efforts qui ont été consacrés à la croissance de nanofils par voie électrochimique, cette technique s'est avérée inadéquate pour la réalisation de notre projet à cause de deux raisons principalement :

- (i) Les croissances sur une couche de ZnO ou sur du Si(100) sont peu reproductibles à cause de la nature semi-conductrice de ces substrats. De plus, la morphologie obtenue ne convient pas car les nanofils ne sont pas verticaux par rapport au substrat, ce qui rend leur sollicitation mécanique complexe et non représentative des modèles développés (cf. chapitre II).
- (ii) On a rencontré dans ces premières expériences un problème de reproductibilité des résultats. Il est difficile de prédire quelle sera l'influence de la présence de circuits électroniques faits d'empilements métalliques, semiconducteurs et isolants sur la croissance des fils. La maîtrise de la localisation de la croissance s'avère extrêmement compliquée et non-reproductible.

Nous avons alors cherché à évaluer le potentiel de la croissance hydrothermale.

3. Résultats de croissance hydrothermale

Avec l'aide de l'équipe de Thibaut GUTEL au CEA, et à partir des recherches bibliographiques résumées dans le tableau 13, j'ai pu développer un protocole de croissance hydrothermale de nanofils en ZnO. Les résultats sont présentés dans cette section.

3.1 Protocole expérimental

Nous avons travaillé avec des substrats en silicium monocristallin de type p avec une orientation (100). Les substrats sont systématiquement nettoyés avec le procédé standard RCA (nettoyage aux solvants chimiques, l'oxyde natif est enlevé par HF et un trempage du substrat en solution piranha permet d'avoir un oxyde natif plus homogène). Après cette étape, une couche de ZnO est déposée à 250 °C par ALD servira par la suite de couche de germination. Le substrat est ensuite découpé en morceaux d'environ 1 cm x 1 cm (échantillons).

Le procédé de croissance hydrothermale est réalisé à l'intérieur d'un conteneur en Téflon™ chimiquement inerte de contenance 23 mL, placé dans une cellule étanche et sous pression appelée « bombe Parr » (Fig. 64a). La solution aqueuse est préparée à part dans un bécher avec une concentration équimolaire de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de HMTA. La pureté des précurseurs chimiques utilisés (Sigma-Aldrich) est de 98 % et 99 %, respectivement. Les réactants sont introduits dans un bécher avec de l'eau milliQ (résistivité 18,2 MΩ·cm) et le tout est homogénéisé à l'aide d'une agitation magnétique pendant une dizaine de minutes. Pour la plupart de nos essais, le volume de la solution a été fixé à 15 mL. Une fois cette étape réalisée, la solution est versée dans le conteneur en Téflon™, et l'échantillon est introduit face contre le liquide à la surface de la solution. Après quoi l'ensemble est placé à l'intérieur de la bombe Parr, elle-même placée dans une étuve réglée au préalable à la température souhaitée et pendant une durée précise. Pendant toute la durée du dépôt, l'échantillon flotte à la surface de la solution grâce à la tension superficielle de l'eau (Fig. 64b). Cette configuration est adoptée pour éviter des précipitations indésirables à la surface de l'échantillon.

Une fois le temps de croissance écoulé, la bombe Parr est laissée à température ambiante pendant 30 minutes. L'échantillon est par la suite soigneusement récupéré à la surface de la solution, rincé à l'eau désionisée et séché.

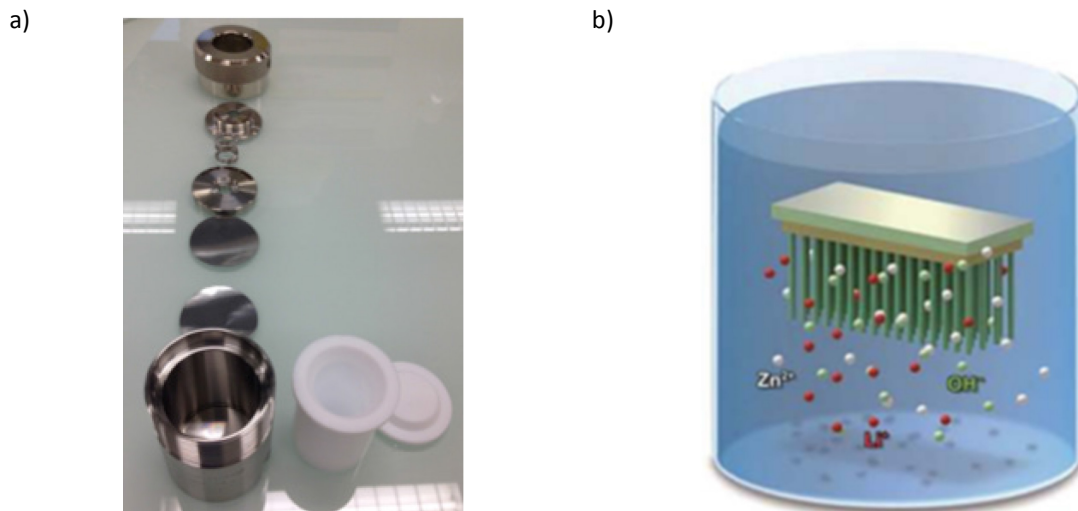


Fig.64 a) Photographie de la bombe Parr et du conteneur en Téflon™ utilisés pour la synthèse chimique des nanofils en ZnO ; b) schéma représentant la croissance des NFs sur la surface de l'échantillon qui est mis à l'envers et qui flotte à la surface de la solution.

J'ai utilisé ici une couche de germination en ZnO déposée à la surface du substrat en silicium car celle-ci favorise une croissance plus homogène. Cependant, cette couche en ZnO n'est pas strictement nécessaire avec un procédé de croissance de ce genre, les nanofils de ZnO pouvant pousser de manière plus ou moins hétérogène sur un grand nombre de matériaux [130].

La figure 65 illustre le processus que nous espérons suivre pour obtenir des forêts verticales et homogènes de nanofils de ZnO.

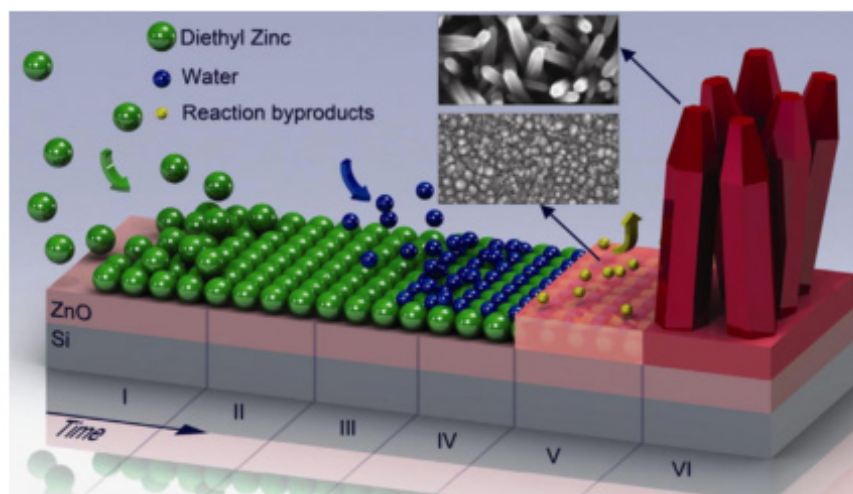


Fig.65 Schéma du processus pour la croissance de nanofils : (I) exposition du substrat au précurseur diéthylzinc (DEZ) ; (II) phase de purge pour enlever les molécules qui n'ont pas réagi avec la surface de l'échantillon; (III) expositions au deuxième précurseur H₂O et réaction avec le premier précurseur ; (IV) purge et formation d'une monocouche de ZnO. Les étapes I-IV sont répétées n fois jusqu'à l'obtention de l'épaisseur de couche souhaitée. (V) Représentation de la couche formée après n cycles. (VI) L'étape de croissance de nanofils est effectuée sur la couche de germination, conduisant ainsi à des nanofils verticaux. Les images MEB en insert montrent une image de la couche de germination avant croissance des nanofils, et une image vue du dessus des nanofils de ZnO. Image adapté de [129].

Dans ce qui suit, je vais montrer les résultats des expériences effectuées en termes de croissance pour évaluer l'impact des paramètres de croissance sur les nanofils. L'optimisation du procédé hydrothermal passe par l'ajustement d'un certain nombre de paramètres expérimentaux, dont l'étude est détaillée ci-dessous.

3.1.1 Influence du temps de croissance

Le premier élément qui a été évalué a été le temps de croissance. Pour ce faire, la concentration des précurseurs (concentration équimolaire en HMTA et nitrate de zinc), la température et l'épaisseur de la couche de germination ont été fixés à 30 mM, 90 °C et 50 nm, respectivement, tandis que les temps de croissance ont varié entre 5 et 24h. La figure 66 montre des images MEB de trois échantillons permettant de comparer l'influence du temps de croissance à grossissements égaux.

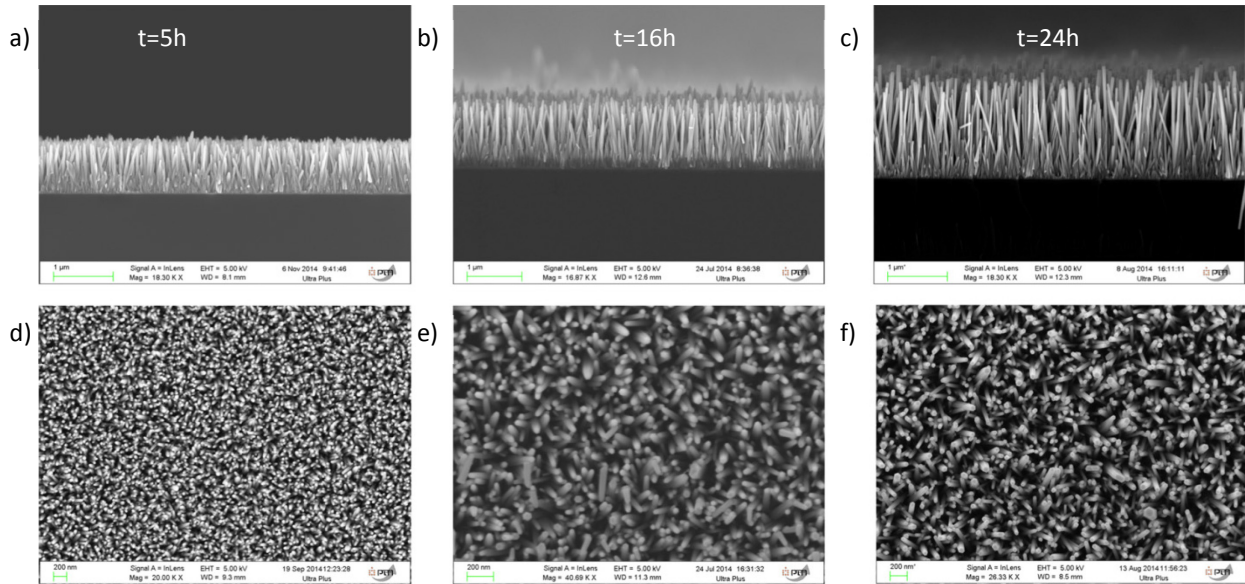


Fig.66 Images MEB de différents échantillons de NFs obtenus sur Si(100)/ZnO ALD (50nm), avec une concentration équimolaire de 30 mM et $T=90^{\circ}\text{C}$: a), b) et c) images en section transversale pour un temps de croissance de 5, 16 et 24 heures, respectivement. d), e) et f) sont les images en vue de dessus correspondantes.

La figure 67a montre l'évolution des dimensions des nanofils pour les trois temps de croissance, tandis que la figure 67b montre les dimensions en fonction de la densité de nanofils, sachant que celle-ci diminue à mesure que le temps de croissance augmente. La densité de nanofils a été estimée à partir d'un nombre représentatif d'images MEB en vue de dessus des nanofils. Il est observé que l'évolution des dimensions des nanofils obtenues lorsque l'on passe de 5 à 16h de croissance est assez conséquente car les longueurs et les diamètres moyens mesurés passent de 400 nm à 1250 nm et de 35 nm à 58 nm, respectivement. Cependant, il a été constaté que lorsqu'on passe de 16 à 24 h, les dimensions évoluent beaucoup moins, atteignant 1565 et 56 nm. En plus, des agglomérats de ZnO qui ont pu germer dans la solution ont été retrouvés à plusieurs reprises sur les nanofils, avec une fréquence plus importante pour les échantillons de nanofils ayant subi un temps de croissance de 24h. La figure 67b confirme que l'obtention de nanofils de dimensions plus importantes va de pair avec une faible densité. Boercker *et al.* ont montré dans leurs travaux que la croissance des nanofils par voie chimique en solution aqueuse est limitée par le transport des précurseurs présents dans la solution, ce qui justifie que les dimensions (longueur et diamètre) des nanofils varient en sens inverse à leur densité [131]. Nos résultats confirment que dimensions et densité varient en sens inverse.

Nous en concluons qu'un temps de croissance de l'ordre de 16 h représente un bon compromis entre temps de croissance, densité de nanofils et dimensions des nanofils. En effet, des temps de croissance plus importants conduiraient aussi à des dépôts des agglomérats sur les nanofils. De plus, au-delà de 16h, le temps de croissance devient tel qu'il convient de se poser la question de la compatibilité du procédé pour la microélectronique. Nous verrons plus loin que des temps beaucoup plus courts seront nécessaires pour la croissance de nanofils isolés.

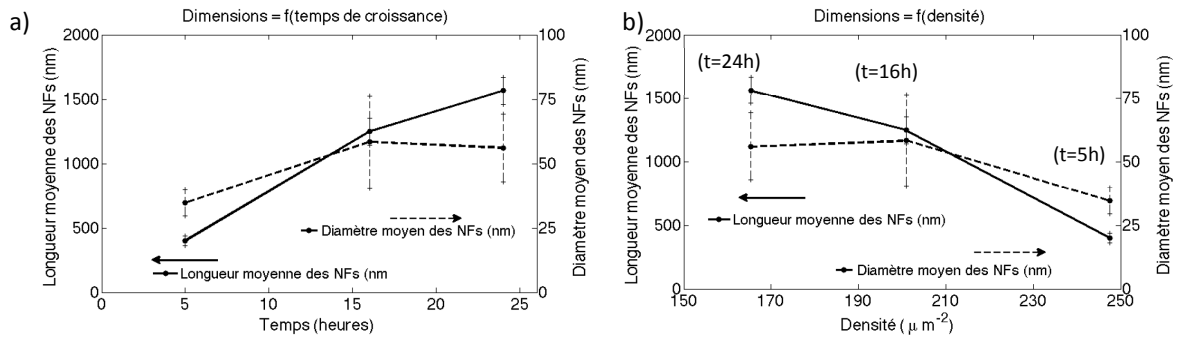


Fig.67 a) Evolution des dimensions des nanofils en fonction du temps de croissance. b) Dimensions des nanofils en fonction de leur densité surfacique. L'axe y de gauche correspond à la longueur des nanofils (courbe pleine), et l'axe y de droite correspond au diamètre (courbe en pointillé).

3.1.2 Influence de la température de croissance

Pour investiguer l'influence de la température imposée à l'étuve lors de la croissance, j'ai mené des essais avec les températures de croissance suivantes : 70, 80 et 90 °C, qui sont des valeurs cohérentes avec le reste de la littérature. La concentration équimolaire des précurseurs et le temps de croissance ont été fixés à 25 mM et 16 h, respectivement. La couche de germination reste inchangée. La figure 68 nous montre les images au MEB des échantillons. On constate que la morphologie des nanofils est affectée par la température de croissance [126]. A 70 °C (Fig. 68a) les nanofils ont des dimensions moyennes faibles : $L=559 \pm 105$ nm et $D=45 \pm 6$ nm. A 80 °C (Fig. 68b) les dimensions obtenues sont : $L=642 \pm 25$ nm et $D=86 \pm 26$ nm. Le diamètre a presque doublé en taille, en revanche la longueur n'en est quasiment pas affectée. A 90 °C (Fig. 68c) les nanofils sont plus longs $L=1403 \pm 187$ nm, et le diamètre moyen est $D=49 \pm 9$ nm, qui est du même ordre que celui obtenu à 70 °C. Les vues de dessus des nanofils sont montrées sur la figure 68 d-f. L'évolution des dimensions est représentée sur la figure 68g.

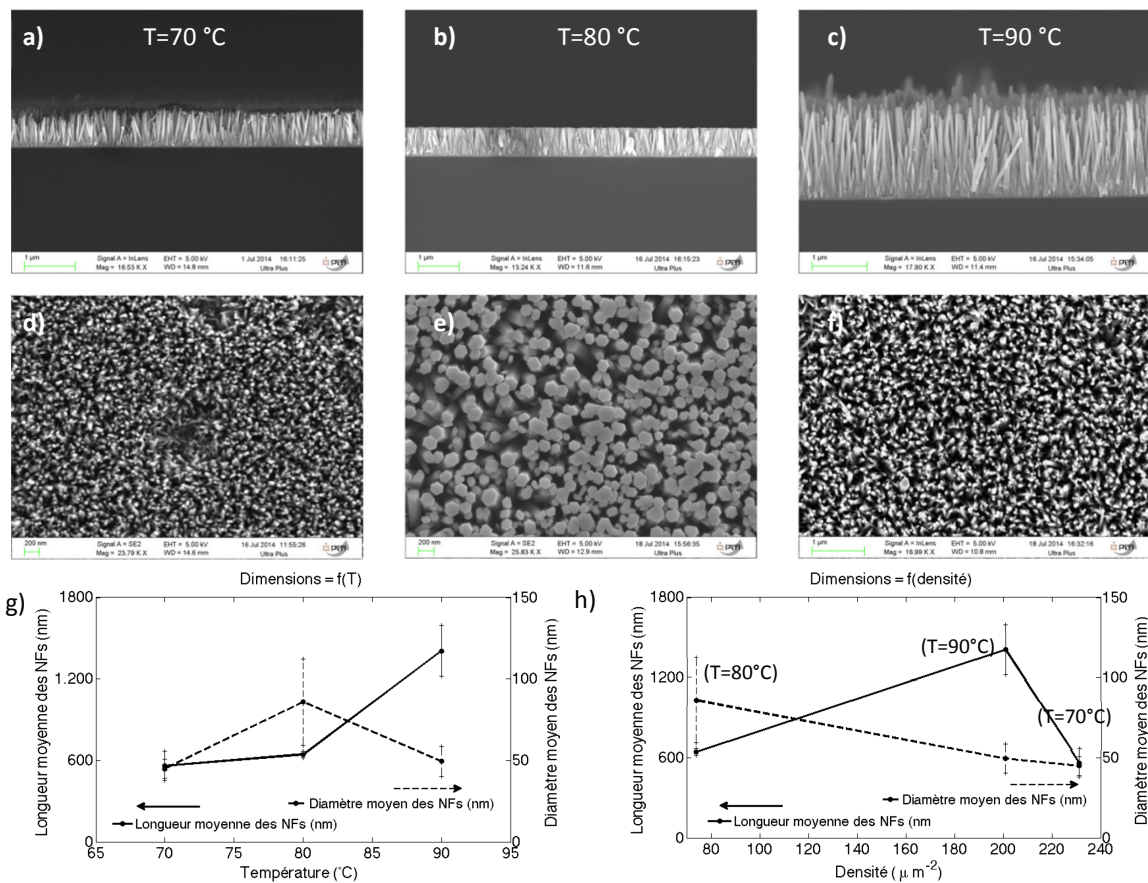


Fig.68 Images MEB de différents échantillons de nanofils obtenus sur Si(100)/ZnO ALD (50nm), avec une concentration équimolaire de 25 mM et un temps de croissance de $t=16$ h : a), b) et c) images en section transversale pour des températures de croissance de 70, 80 et 90 °C, respectivement. d), e) et f) sont les images en vue de dessus correspondantes.

Evolution des dimensions des nanofils avec g) la température de croissance, et h) leur densité surfacique. L'axe y de gauche correspond à la longueur des nanofils (courbe pleine), et l'axe y de droite correspond au diamètre (courbe en pointillé).

L'évolution du diamètre des nanofils avec leur densité surfacique est cohérente avec les résultats trouvés précédemment. On observe cependant qu'à 80° C les nanofils ont des longueurs particulièrement faibles. L'évolution de la densité des nanofils est cohérente avec la description donnée dans la sous-section 1.2.2.

Pour les applications visées lors de ce projet de thèse il convient d'utiliser des nanofils longs et peu denses, en vue de faciliter leur caractérisation sous pointes (cf. chapitre III). Compte tenu de ces expériences, il a été décidé de fixer la température de croissance à 90 °C. Ces tendances ont été retrouvées sur plusieurs lots d'échantillons.

3.1.3 Epaisseur de la couche de germination

Le temps et la température de croissance ayant été fixés à 16 h et 90 °C respectivement, le prochain paramètre à explorer est l'épaisseur de la couche de germination de ZnO déposée par ALD (e_{ZnO}). En effet, d'après les simulations effectuées au chapitre II (cf. chapitre II section 4) de faibles épaisseurs de la couche de germination conduiraient à des meilleures réponses piézoélectriques de chaque pixel. Il faut donc évaluer l'impact de cette épaisseur sur la morphologie des nanofils.

Trois épaisseurs ont été étudiées : 20, 50 et 100 nm (figures 69a, b et c, respectivement). Les dépôts ont été réalisés par ALD. Pour les deux dernières, on constate que les couches possèdent une structure colonnaire. Ce point sera abordé dans la sous-section 3.2. Les figures 69d-f montrent en section transversale les nanofils obtenus sur chacune des différentes couches de germination, et leurs vues de dessus respectives sont présentées sur les figures 69g, h et i.

La figure 69j montre l'évolution des dimensions avec les valeurs de l'épaisseur de la couche. Les valeurs moyennes des longueurs des nanofils sur chacune des couches sont 1177 ± 167 nm, 1249 ± 105 nm et 1473 ± 156 nm pour 20, 50 et 100 nm d'épaisseur, respectivement. La variabilité entre les couches n'est donc pas frappante. La dispersion des valeurs est légèrement plus importante pour la couche de 20 nm. Les valeurs des diamètres ne semblent pas évoluer entre les différentes couches, et les valeurs moyennes se situent autour de 60 nm. Les variations au niveau de la longueur peuvent être expliquées par l'état initial de la couche de germination avant la croissance. L'aspect colonnaire des grains des couches avec des pyramides hexagonales à leur surface, observés avec plus de détails pour la couche de 100 nm, ont été reportés dans la littérature [132]. Cette structure colonnaire pourrait favoriser la croissance de nanofils car les sites de germination sont déjà formés et la croissance préférentielle suivant l'axe du nanofils pourrait avoir lieu plus tôt que pour les couches où les structures colonnaires sont moins développées. La figure 69k illustre les densités obtenues pour les différentes couches. On observe qu'un bon compromis entre les dimensions et densité des nanofils est obtenu pour la couche de 100 nm d'épaisseur.

Il est observé aussi que les nanofils obtenus sur la couche de 20 nm possèdent une inclinaison plus importante par rapport aux deux autres échantillons, ce qui les rendrait moins adaptés pour le dispositif envisagé. Globalement, les nanofils sur la couche de 100 nm sont mieux orientés, et possèdent les longueurs les plus importantes. Ce résultat va à l'encontre de ce qui préconise la simulation (chapitre II), à savoir une couche de germination la plus fine possible. Ceci montre les limites d'un dimensionnement purement théorique. Il est donc probable que l'enjeu soit d'identifier l'épaisseur minimum de la couche pour une croissance de qualité (manifestement autour de 100 nm), plutôt que de chercher à réaliser des couches les plus fines possibles. Ceci ouvre la possibilité d'utiliser une plus grande variété d'équipements industriels pour le dépôt de couche, comme ce sera abordé dans la section 3.2.

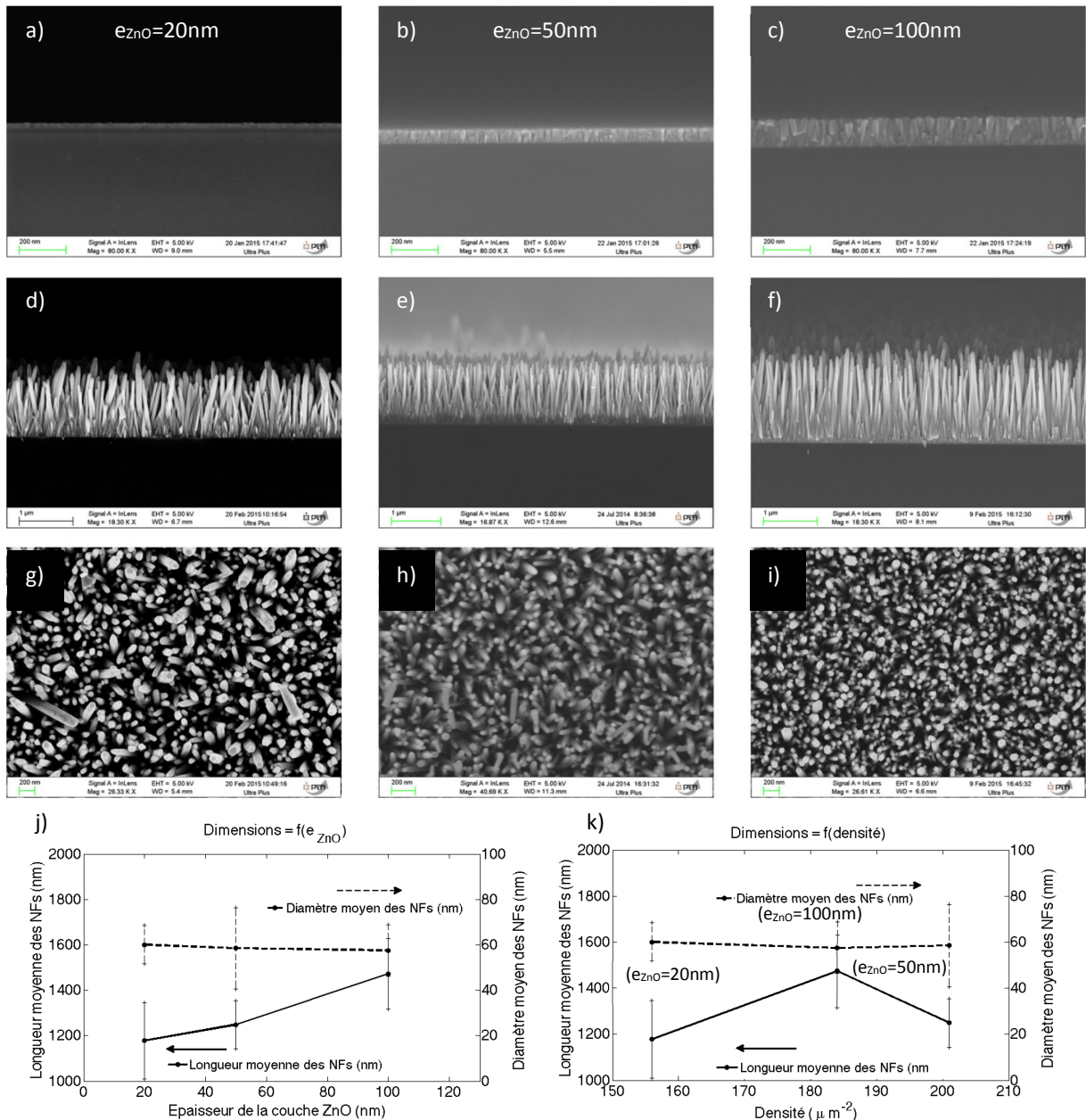


Fig.69 Images MEB de différents échantillons de NFs obtenus sur Si(100)/ZnO ALD avec une concentration équimolaire de 30 mM et un temps de croissance de $t=16$ h : a), b) et c) images en section transversale des couches ZnO d'épaisseur 20, 50 et 100 nm, respectivement. d), e) et f) Images en section transversale des nanofils obtenus sur chacune des couches correspondantes. g), h) et i) Images en vue de dessus correspondantes des nanofils. Evolution des dimensions des nanofils avec j) l'épaisseur de la couche de germination, k) leur densité surfacique. L'axe y de gauche correspond à la longueur des nanofils (courbe pleine), et l'axe y de droite correspond au diamètre (courbe en pointillé).

3.1.4 Influence de la concentration des précurseurs

Le dernier paramètre de croissance qui a été évalué est la concentration équimolaire des précurseurs nitrate de zinc et HMTA. En gardant l'épaisseur de la couche de ZnO, le temps et la température de croissance égaux à 50 nm, 16 h et 90 °C, respectivement, j'ai effectué des croissances de nanofils avec les concentrations suivantes : 10, 20, 30 et 50 mM.

L'impact d'une augmentation dans la concentration des précurseurs se reflète sur les dimensions des nanofils observées sur les images MEB de la figure 70, en coupe transversale (Fig. 70a-d), et en vue de dessus (Fig. 70e-h). La longueur moyenne et le diamètre moyen mesurés passent de 540 ± 71 nm et 37 ± 8 nm, respectivement, à 1667 ± 161 nm et 95 ± 26 nm lorsque la concentration passe de 10 à 50 mM (Fig. 70i). La densité de nanofils passe quant à elle de 279 à 195 nanofils/μm² (Fig. 70j). Une concentration élevée (30 mM ou 50 mM) semble donc mieux convenir pour l'application qui nous intéresse. Cependant, il a été remarqué que, de la même

façon que pour les temps de croissance importants (24 h), lorsque l'on utilise une concentration en précurseurs élevée (50 mM) des dépôts d'agglomérats ont également eu lieu avec une fréquence plus importante par rapport aux concentrations moins importantes. C'est principalement cette raison qui a motivé le choix de l'utilisation d'une concentration de 30 mM pour la suite.

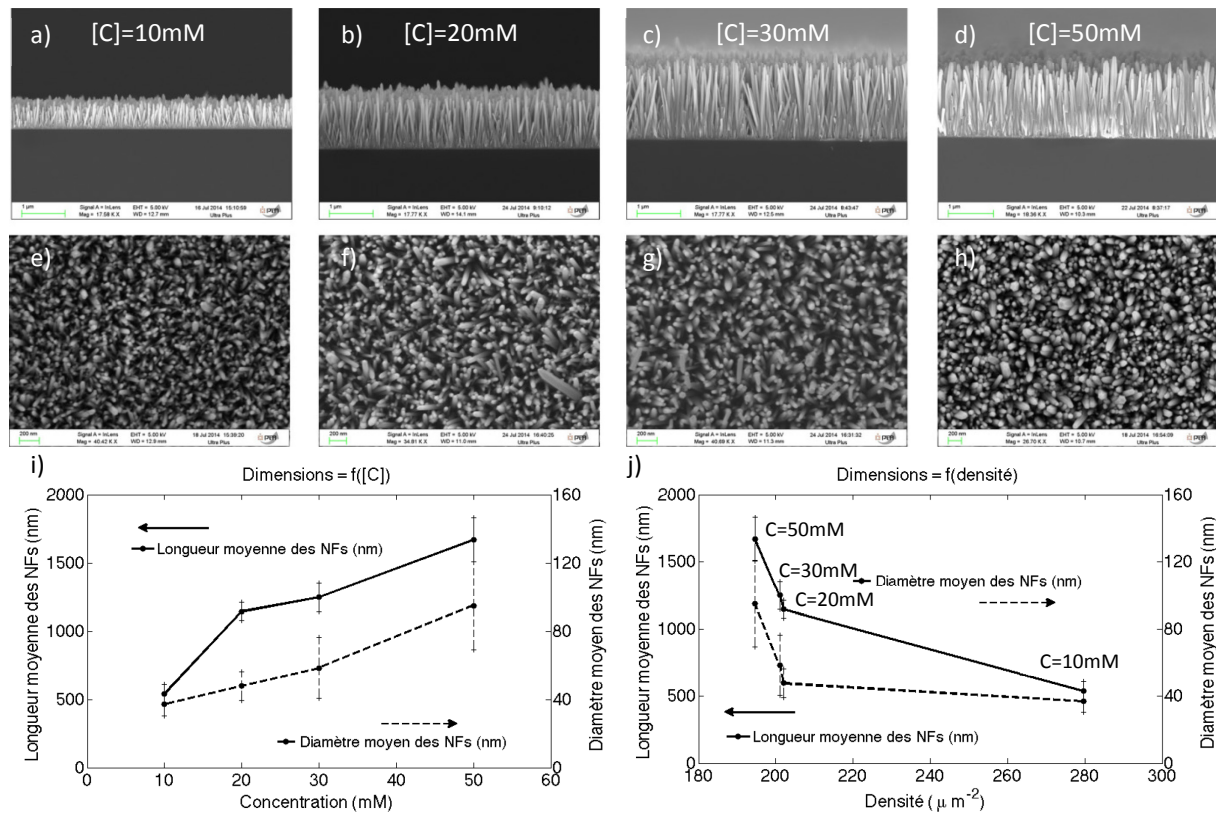


Fig. 70 Images MEB de différents échantillons de nanofils obtenus sur Si(100)/ZnO ALD (50nm) pour un temps de croissance de $t=16\text{ h}$ et une température de $T=90^\circ\text{C}$: a), b), c) et d) images en section transversale pour des concentrations équimolaires de 10, 20, 30 et 50 mM, respectivement. e), f), g) et h) sont les images en vue de dessus correspondantes. i) Evolution des dimensions des nanofils en fonction de la concentration équimolaires des précurseurs, et j) analyse des dimensions des nanofils en fonction de leurs densités.

3.1.4 Inhomogénéités spatiales sur le substrat

Il a été observé que les dimensions de nanofils obtenus varient en général à l'inverse de à leurs densités, suggérant une croissance contrôlée par le transport de matière dans la solution aqueuse vers la surface de l'échantillon. On a aussi constaté à plusieurs reprises sur les multiples échantillons que les caractéristiques des nanofils au centre de l'échantillon ne sont pas tout à fait les mêmes que celles des nanofils se trouvant au bord du même échantillon. Les nanofils se trouvant au bord de l'échantillon ont des dimensions bien plus importantes. Cela s'explique par le fait que la concentration en précurseurs est plus élevée au bord de l'échantillon que dans les régions du centre de l'échantillon. En effet, pour les nanofils se trouvant au centre, une partie des précurseurs est consommée par les nanofils voisins, et l'apport de matière se fait par la partie supérieure des nanofils uniquement, alors que pour ceux qui se trouvent au bord, l'apport de matière peut s'effectuer par les côtés des nanofils aussi. La figure 71 montre un schéma d'un échantillon type, et les images MEB en coupe transversale correspondantes obtenues sur la section médiane de l'échantillon.

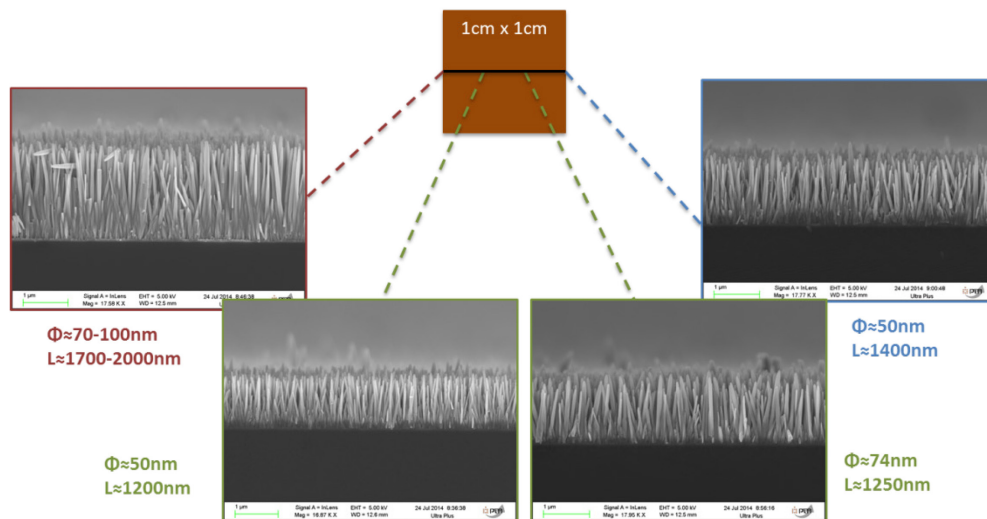


Fig. 71 Schéma d'un échantillon « type » utilisé pour les croissances de nanofils avec les images MEB de nanofils se trouvant le long de la section médiane de celui-ci. On y observe la variation des dimensions, associées à l'apport de matière.

Cette variation en apport de matière induit par exemple, dans le cas d'une croissance pendant 16h à 90 °C avec une couche de 20 nm d'épaisseur, une augmentation de 138 % de la longueur des nanofils (avec une longueur de 2800 nm et 1177 nm au bord et au centre, respectivement). Cette variation est plus conséquente dans les premiers micromètres au bord de l'échantillon (Fig. 72a). Dans ce cas, la longueur des nanofils passe de 2800 à 2210 nm au bout de 12,6 μm . Ces effets de bord s'avèrent pénalisants pour la réalisation de dispositifs, car ils induisent une dispersion des dimensions des nanofils, et donc une variabilité bord-centre des performances du dispositif. La figure 72b schématise l'apport de matière vers les nanofils lors de la croissance.

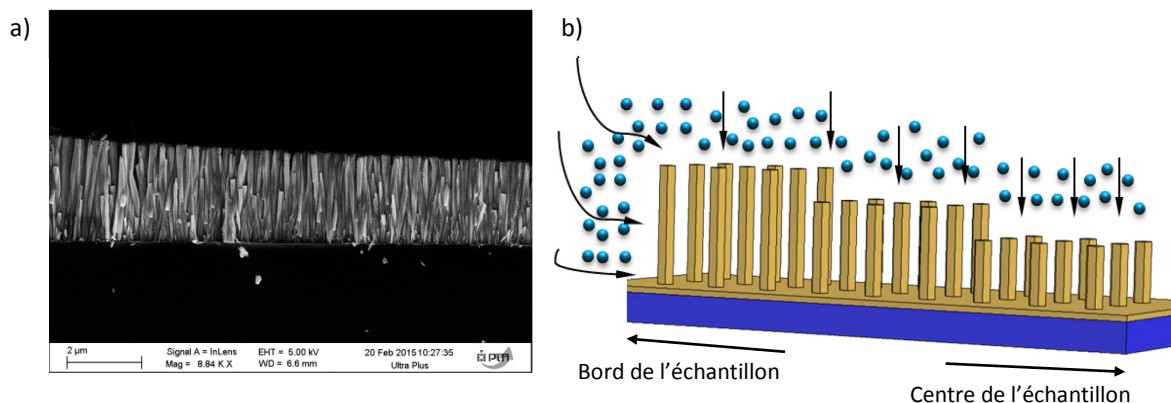


Fig. 72 Image MEB en section transversale des nanofils obtenus au bord de l'échantillon. Paramètres de croissance : temps= 16h, $T=90^{\circ}\text{C}$ et $e_{\text{ZnO}}=20\text{nm}$. b) Schéma d'apport de matière sur les nanofils. Les sphères bleues représentent les précurseurs.

Nous verrons plus loin que les conditions de croissance devront être adaptées pour la croissance de nanofils uniques qui bénéficient d'un apport de matière beaucoup plus conséquent du fait des distances microniques entre les nanofils.

3.1.5 Conclusions

Globalement, dans cette première partie dédiée à la croissance de nanofils en ZnO par voie hydrothermale il a été montré que pour obtenir des nanofils adaptés en termes de dimensions, densité et inclinaison, il convient d'utiliser un temps de croissance de l'ordre de 16h, une température de croissance de 90 °C, avec des

concentrations autour de 30 mM. Nous avons constaté une présence d'agglomérats sur les nanofils pour des temps de croissance et pour des concentrations plus élevés.

Le choix de la couche de germination nécessite de mettre en regard non seulement les résultats de simulations et les résultats de croissance, mais aussi la compatibilité de la méthode de dépôt à utiliser pour atteindre la bonne épaisseur (l'ALD par exemple est un dépôt conforme mais très long et peu employé dans les procédés microélectroniques).

Dans les paragraphes suivants nous allons discuter de l'importance de cette couche de germination sur des cas concrets pour l'obtention de nanofils en ZnO adaptés à notre application.

3.2 Intégration hétérogène sur les plateformes de microélectronique : quelle couche de germination ?

Jusqu'à présent seules les couches de germination en ZnO déposées par ALD ont été testées. Dans la sous-section précédente je soulignais que l'épaisseur de cette couche pouvait induire des variations dans les dimensions et la morphologie des nanofils.

De façon à mieux comprendre l'importance que peut avoir la couche de germination, on peut s'appuyer sur la figure 73 de [116], qui illustre ce propos. Cette image représente les mécanismes de formation de nanofils en ZnO à partir d'une couche de germination faite de nanoparticules de ZnO, mais peut s'étendre au cas général d'une couche composée de grains (polycristalline). En fait la relation homoépitaxiale (un accord de paramètre de maille entre le nanofil et la couche de germination) a un impact direct sur l'alignement vertical des nanofils.

Les couches minces faites à partir de nanoparticules présentent une faible texturation, c'est-à-dire une orientation préférentielle des grains de la couche suivant l'axe c de la structure wurtzite, comme montré sur la figure 73a. Les axes c des nanoparticules sont orientés de manière aléatoire par rapport à la surface du substrat, conduisant à une mosaïcité élevée. En revanche, pour une couche épaisse de ZnO avec une texture importante perpendiculaire au plan, les axes c seraient plus orientés, entraînant une mosaïcité moins importante (Fig. 73b), et conduisant par la suite à des nanofils avec un bon alignement vertical.

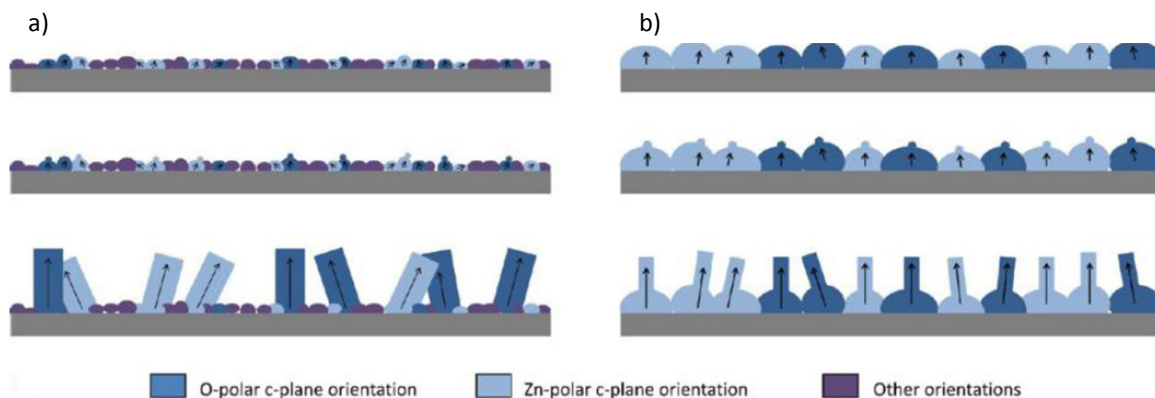


Fig. 73 Schéma du processus de croissance de nanofils en ZnO sur a) une couche mince avec une faible texturation, ou b) sur une couche épaisse avec une forte texturation perpendiculaire au plan. Image adaptée de [116].

D'un point de vue de la qualité structurale des nanofils, les substrats monocristallins et les couches de germination épitaxiées promeuvent une croissance épitaxiale des nanofils susceptible d'induire des fils d'une très bonne qualité cristalline [133]. Cependant dans le cadre des développements de la microélectronique à l'échelle industrielle, les dépôts de couches de germination sur des substrats non-natifs comme le saphir, le silicium ou le GaN sont plus répandus. Il nous faut donc envisager le cas de la croissance sur des couches polycristallines, dont la texturation varie selon le procédé de dépôt.

En effet, le dépôt d'une couche de ZnO sur un substrat non-natif peut aller de l'épitaxie quasi-parfaite aux couches complètement polycristallines sans texturation. On comprend bien alors que l'étape de dépôt et la qualité de la couche cristalline va fortement conditionner les nanofils obtenus par la suite.

3.2.1 Couches polycristallines de ZnO fabriquées au CEA

Le CEA dispose de nombreux équipements susceptibles de permettre le dépôt de couches minces de ZnO sur des substrats de tous diamètres : 10 mm, 100 mm, 200 mm et 300 mm (le plus souvent des wafers de silicium). Pour les besoins de cette thèse, j'ai pu me procurer des couches de ZnO de 13 sortes différentes, sur lesquelles j'ai expérimenté mon protocole de croissance de nanofils de ZnO. Les résultats obtenus pour 9 d'entre elles sont présentés dans cette section et les suivantes. Les caractéristiques de ces 9 couches sont données dans le tableau 14 ci-dessous. Les couches ont été synthétisées par ALD, pulvérisation magnétron cathodique avec une tension en continue ou CVD. Parce que nous verrons que la présence d'impuretés métalliques dopantes dans la couche de germination peut avoir un impact sur la croissance de nanofils, des couches dopées à l'aluminium (AZO, 2,5 % en masse) et au gallium (GZO, 2,5 % en masse) ont été étudiées, au côté des couches de ZnO aussi non dopées intentionnellement. Enfin, les simulations ayant montré l'importance des couches constitutives de l'empilement, nous avons pu étudier l'effet de la présence d'une couche d'oxyde entre le substrat et ZnO sur 3 types d'échantillons.

Il est important de souligner qu'en parallèle de ce projet de thèse, un projet européen, dont le CEA est partenaire, est en cours. Il s'appelle PIEZOMAT (High-resolution fingerprint sensing with vertical PIEZOelectric nanowire MATrices, numéro de projet 611019) et vise à développer un capteur d'empreintes digitales en utilisant la même technologie que celle développée dans mon projet de thèse : les nanofils piézoélectriques en ZnO synthétisés par voie hydrothermale. D'une part, j'ai pu contribuer à ce projet par le biais des simulations que j'ai effectué (cf. chapitre II), et d'autre part, j'ai également pu bénéficier de quelques couches de germination fabriquées dans les salles blanches du CEA-LETI, et qui ont seront notamment utilisées dans ce qui suit.

Dans un souci de clarté de notation dans nos résultats, nous allons donner l'appellation AZO PVD à la couche de ZnO dopée à l'aluminium et déposée par pulvérisation magnétron cathodique avec une tension en continue. En effet, cette technique fait bien partie de l'ensemble de méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD).

No. Echantillon	Empilement	Voie de dépôt	Epaisseur nominale (nm)	T° dépôt (°C)
ALD1	Si(111)/ZnO ALD	ALD	100	150
ALD2	Si(100)/SiO ₂ /ZnO ALD	ALD	100	150
ALD3	Si(100)/ZnO ALD	ALD	100	250
ALD4	Si(100)/SiO ₂ /ZnO ALD	ALD	100	250
PVD	Si(100)/SiO ₂ /AZO PVD	Pulvérisation magnétron	100	200
CVD1	Si(111)/ZnO CVD	CVD	200	400
CVD2	Si(111)/AZO CVD	CVD	200	400
CVD3	Si(111)/GZO CVD	CVD	200	450
CVD4	Si(100)/SiO ₂ /GZO CVD	CVD	200	450

Tableau 14 Liste de différentes couches ZnO polycristallines évaluées pour la croissance de nanofils.

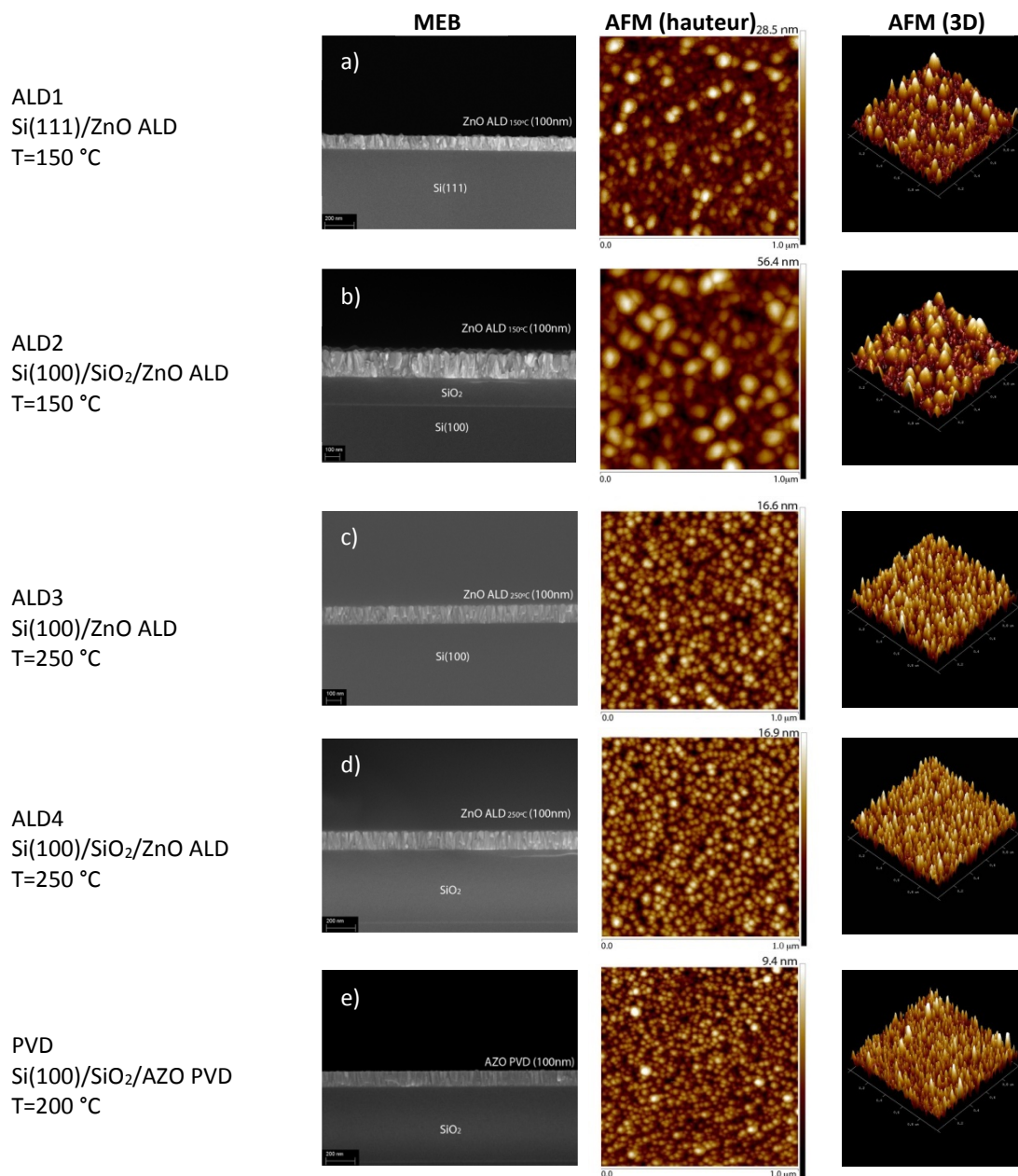
Un élément important est que toutes ces couches ont une épaisseur supérieure ou égale à 100 nm. En effet, mis part l'ALD, qui permet d'obtenir un dépôt conforme et des épaisseurs très faibles, les autres techniques couramment utilisées impliquent de travailler avec des épaisseurs de matériau un peu plus importantes pour obtenir des couches homogènes et continues.

La rugosité et la taille latérale des grains ont été mesurées par AFM (Veeco Dimension 3100) en mode tapping (intermittent). Les épaisseurs des couches, les dimensions des grains des couches ainsi que les dimensions des nanofils ont été mesurées à l'aide du MEB (ZEISS Ultra plus). Enfin, la structure cristalline des couches a été

investiguée par DRX (équipement Empyrean/PANalytical) avec la raie du cuivre K_α dans une configuration θ -2 θ . Un autre scan a permis d'obtenir les figures de pôle (Xpert/PANalytical) et les « rocking curves ». Finalement les propriétés optiques des nanofils ont été testées par photoluminescence à 10 K avec un laser argon 244 nm. Le système d'enregistrement était équipé d'un monochromateur comportant un réseau de 600 traits/mm.

3.2.2 Caractérisation AFM des couches avant croissance des nanofils

Les images MEB en section transversale des couches déposées sur les différents substrats (Fig. 74) montrent que les couches possèdent une structure colonnaire. Les images AFM suggèrent l'existence de domaines colonnaires qui pourraient faire office de sites de nucléation pour les nanofils, pourvu que les couches aient une orientation préférentielle avec l'axe c aligné avec la normale de la surface. L'analyse AFM montre que les couches possèdent des valeurs de rugosité allant de 1 à 9 nm.



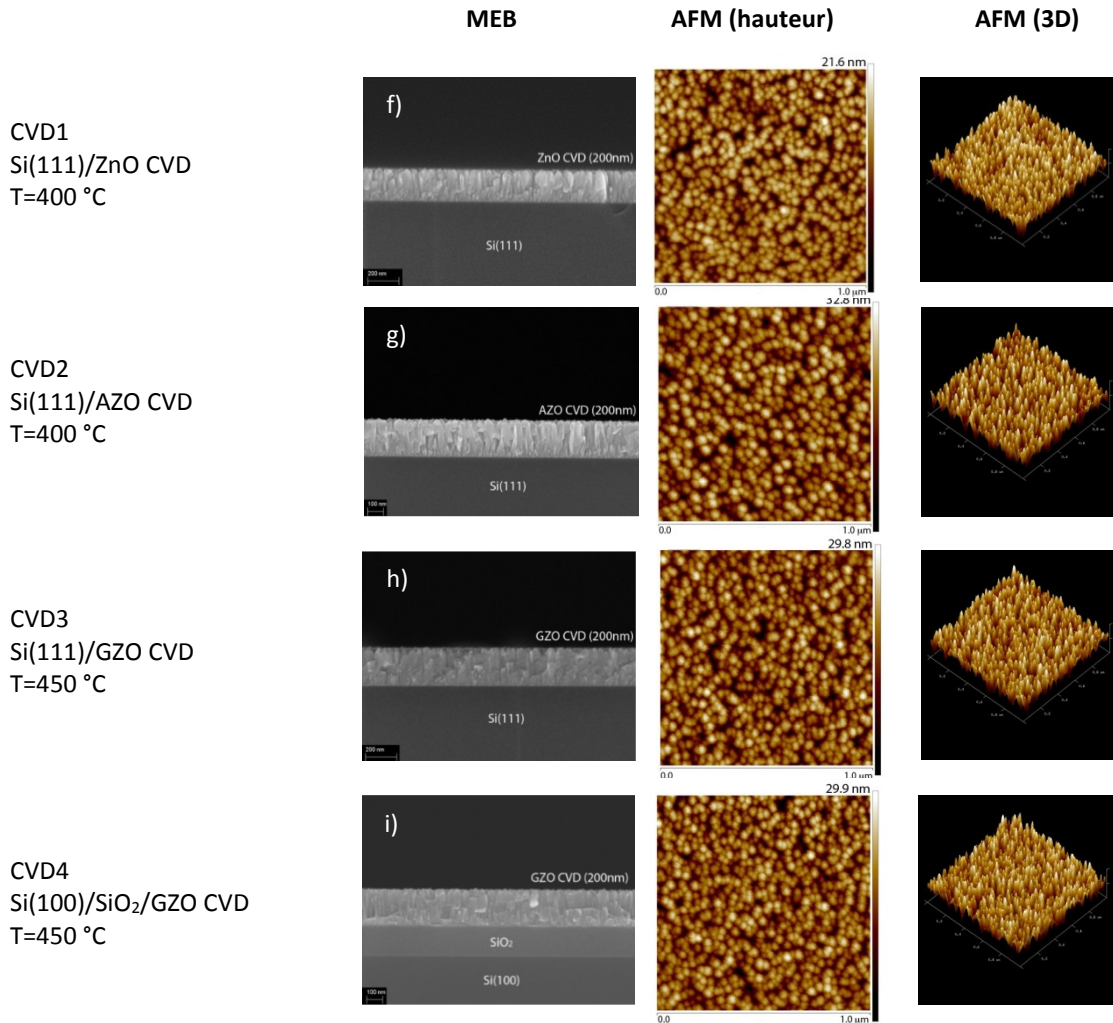


Fig. 74 Images MEB en section transversale et images AFM (vue de dessus et 3D), montrant les caractéristiques des 9 différentes couches de ZnO étudiées avant la croissance de nanofils : a) ALD1, b) ALD2, c) ALD3, d) ALD4, e) PVD, f) CVD1, g) CVD2, h) CVD3 et i) CVD4.

Les couches ALD1 et ALD2 ont les grains les plus gros parmi les échantillons, en particulier celle déposée sur SiO₂ (Fig. 74b), avec une taille latérale moyenne de 69 nm, et la valeur la plus élevée en rugosité (8,72 nm). Ces deux couches ont une dispersion importante au niveau de leur taille latérale des grains par rapport aux autres couches. Les couches ALD3 et ALD4 ont une dispersion moins importante de taille des grains, avec une taille moyenne de 37 nm et 29 nm et une rugosité de 2,47 nm et 2,48 nm lorsqu'elles sont déposées sur Si(100) ou SiO₂, respectivement. Les conditions de dépôt des couches minces ont une forte influence pendant le processus de formation de la couche et par conséquent sur la qualité de la couche polycristalline [134]. La couche ALD4 et la couche PVD ont la taille latérale moyenne des grains la plus petite de tous les échantillons : 29 nm. Les couches CVD présentent une distribution plus homogène de leurs grains avec des tailles latérales moyennes comprises entre 32 et 42 nm (Fig. 74 f-i). Toutes les valeurs de tailles (mesurées par MEB et AFM) des grains ainsi que les valeurs des rugosités des neuf couches sont récapitulées dans le tableau 15 dans la sous-section 3.2.3 car il compile d'autres résultats.

3.2.3 Caractérisation structurale des couches par DRX

La figure 75 représente le diagramme de diffraction aux rayons X pour les différents films de ZnO. Il est clairement montré que les couches ALD1 et ALD2 ne présentent pas d'orientation préférentielle, ce qui se traduit par la présence de plusieurs pics de diffraction. Ce constat expliquerait la dispersion en taille des grains sur ces couches ainsi que leur rugosité. Le reste des couches présente une bonne texturation des plans

cristallins (0001) associés au pic de diffraction (0002) situé à 34,4 ° qui est présent pour ces 7 échantillons. Il est à remarquer que les spectres des couches déposées sur substrat Si(111) présentent un pic associé à ce substrat à 28°. Il est important aussi de souligner qu'il est pertinent de comparer entre elles les couches qui ont une même épaisseur. En effet, plus la couche est épaisse et plus la matière qui diffracte est importante, ce qui va modifier les caractéristiques des pics.

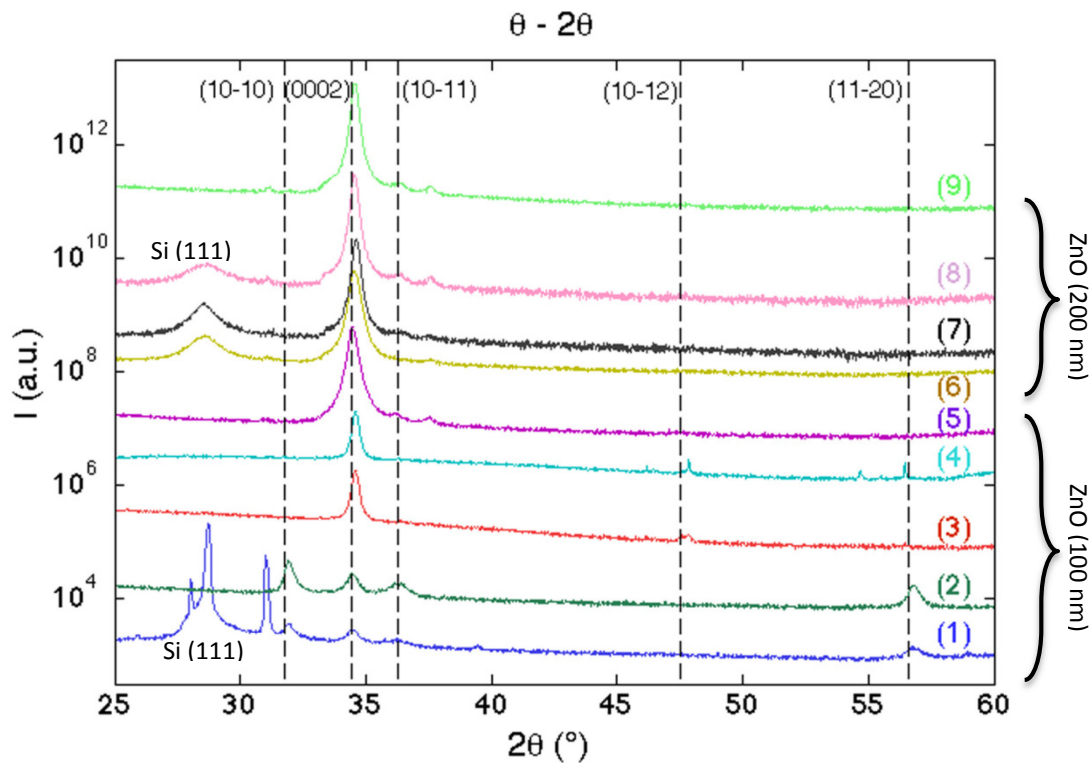


Fig. 75 Diagramme de diffraction aux rayons X des différents échantillons : 1) ALD1, 2) ALD2, 3) ALD3, 4) ALD4, 5) PVD, 6) CVD1, 7) CVD2, 8) CVD3 et 9) CVD4.

Des analyses DRX dans la configuration Bragg-Brentano ont été menées pour estimer la limite inférieure de la taille des domaines cohérents de diffraction. Ces mesures correspondent en fait à une taille verticale moyenne des cristallites de la couche analysée. En supposant que l'élargissement du pic de diffraction n'est dû qu'à la taille finie de la cristallite, et que tout autre type de mécanisme induisant un élargissement, comme une contrainte résiduelle, sont négligés, dans ce cas, la taille verticale moyenne de la cristallite est donnée par la formule de Scherrer en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (0002):

$$DCD = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad \text{équation 100}$$

avec β_L l'élargissement du pic de diffraction (0002) corrigé de l'élargissement dû à l'équipement, $\lambda = 1,7889$ nm correspondant à la longueur d'onde de la raie K_α du cuivre, K est une constante proche de l'unité et θ est la position du pic de diffraction.

Les couches ALD1 et ALD2 ont une taille de cristallite de l'ordre de 25 nm. Les couches ALD3 et ALD4 ont deux valeurs différentes, suivant qu'elles sont déposées sur Si(100) ou sur SiO₂ : 48 nm et 56 nm respectivement. La couche PVD a une taille de cristallite moyenne de 38 nm. Par ailleurs, la couche CVD1 obtient une valeur de 29 nm, contre 48 nm, 57 nm et 55 nm pour les couches CVD2, CVD3 et CVD4, respectivement. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 15.

No.	Empilement	Épaisseur mesurée au MEB (nm)	Taille latérale de grains MEB (nm)	Taille latérale de grains AFM (nm)	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille verticale cristallite (nm)	Rugosité AFM (nm)
ALD1	Si(111)/ZnO 100nm ALD _{150°C}	94 ± 4	32 ± 6	47 ± 13	0.40	24	4.04
ALD2	Si(100)/SiO ₂ /ZnO 100nm ALD _{150°C}	169 ± 7	54 ± 17	69 ± 17	0.38	25	8.72
ALD3	Si(100)/ZnO 100nm ALD _{250°C}	119 ± 5	38 ± 5	37 ± 4	0.225	48	2.48
ALD4	Si(100)/SiO ₂ /ZnO 100nm ALD _{250°C}	116 ± 5	32 ± 6	29 ± 4	0.198	56	2.47
PVD	Si(100)/SiO ₂ /AZO 100nm PVD _{200°C}	102 ± 2	29 ± 4	29 ± 6	0.270	38	1.33
CVD1	Si(111)/ZnO 200nm CVD _{400°C}	205 ± 4	35 ± 5	32 ± 5	0.336	29	3.21
CVD2	Si(111)/AZO 200nm CVD _{400°C}	235 ± 4	34 ± 4	42 ± 5	0.223	48	4.9
CVD3	Si(111)/GZO 200nm CVD _{450°C}	237 ± 4	32 ± 5	32 ± 4	0.196	57	4.35
CVD4	Si(100)/SiO ₂ /GZO 200nm CVD _{450°C}	225 ± 3	34 ± 8	35 ± 4	0.202	55	4.32

Tableau 15 Propriétés et caractéristiques topographiques des différentes couches de ZnO

De façon à étudier l'orientation des grains des couches dans le plan, mais aussi hors plan (inclinaison de l'axe c), deux analyses ont été menées : les figures de pôle (Fig. 76a) et les dites « rocking curves » (Fig. 76b). Les premières servent à évaluer l'orientation dans le plan des différents grains de la couche, c'est-à-dire, pour savoir si la direction $\langle a \rangle$ de la structure cristalline est orientée dans le même sens pour tous les grains de la couche ou s'il est plutôt orienté de manière aléatoire. Les deuxièmes servent à estimer l'inclinaison de l'axe c de la structure cristalline des grains par rapport à la normale de la surface de l'échantillon.

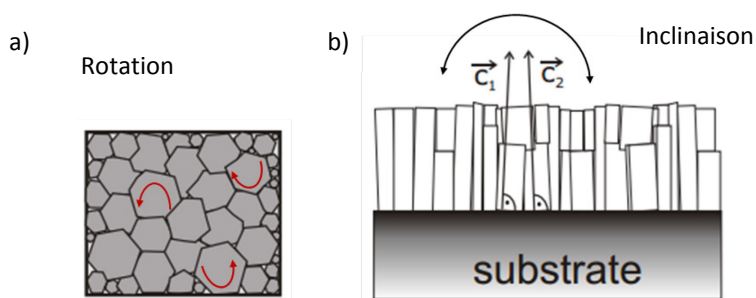


Fig. 76 Étude de l'orientation des grains : a) dans le plan : figures de pôle, et b) hors plan : « rocking curves ». Images adaptées de [8].

Pour évaluer s'il y a une influence du substrat en silicium ou en SiO₂ sur l'orientation des grains de la couche dans le plan, nous avons effectué des analyses de figures de pôle sur les couches ALD3, ALD4, CVD3 et CVD4. Ces analyses ont été effectuées suivant deux pics de diffraction différents : (0002) et (10-11). D'une part, l'analyse suivant le plan (0002) permet d'évaluer l'intensité du pic en question, et ensuite de déduire la moitié de la « rocking curve » associée. D'autre part, la structure cristalline de ZnO avec une orientation c possède 6 axes de symétrie qui correspondent à six pôles qui doivent apparaître sur la figure de pôle (10-11) s'il existe un alignement homogène dans le plan des grains.

Les figures 77 a-h montrent les figures de pôles obtenues. Elles indiquent que les couches CVD3 et CVD4 (Fig. 77c et d) ont une bonne texturation du fait du pic obtenu. Ensuite, la présence d'anneaux sur les figures de pôle de ces deux couches, suivant le pic (10-11), signale une orientation aléatoire dans le plan de l'axe a de la structure cristalline (Fig. 77g et h). En revanche, les couches ALD3 et ALD4, bien qu'elles aient une orientation préférentielle du plan (0002), n'ont qu'une faible texturation d'après les pics observés sur les figures 77 a et b. L'absence d'anneaux sur les figures 77 e et f confirme la faible texturation de ces deux couches. Dans tous les cas, il n'y a pas d'influence du type de substrat Si ou SiO₂ sur la texturation des couches.

Ensuite, des « Rocking-curves » ont été acquises pour les couches qui présentent une texturation (toutes sauf les couches ALD1 et ALD2). Les « rocking curves » (Fig. 77i) montrent que les deux couches ALD3 et ALD4 ont les valeurs de largeurs à mi-hauteur les plus élevées, de l'ordre de 28° toutes les deux. Les couches CVD2, CVD3 et CVD4 et la couche AZO CVD ont une largeur à mi-hauteur de 10°, 10° et 12°, respectivement. Finalement la couche PVD possède la largeur à mi-hauteur la plus étroite: 7°. Ces valeurs de mosaïcité sont importantes par rapport à des valeurs obtenues pour des cristaux de haute qualité (monocristal ou couche épitaxiée) qui sont souvent de l'ordre de la dizaine de secondes d'arc [16].

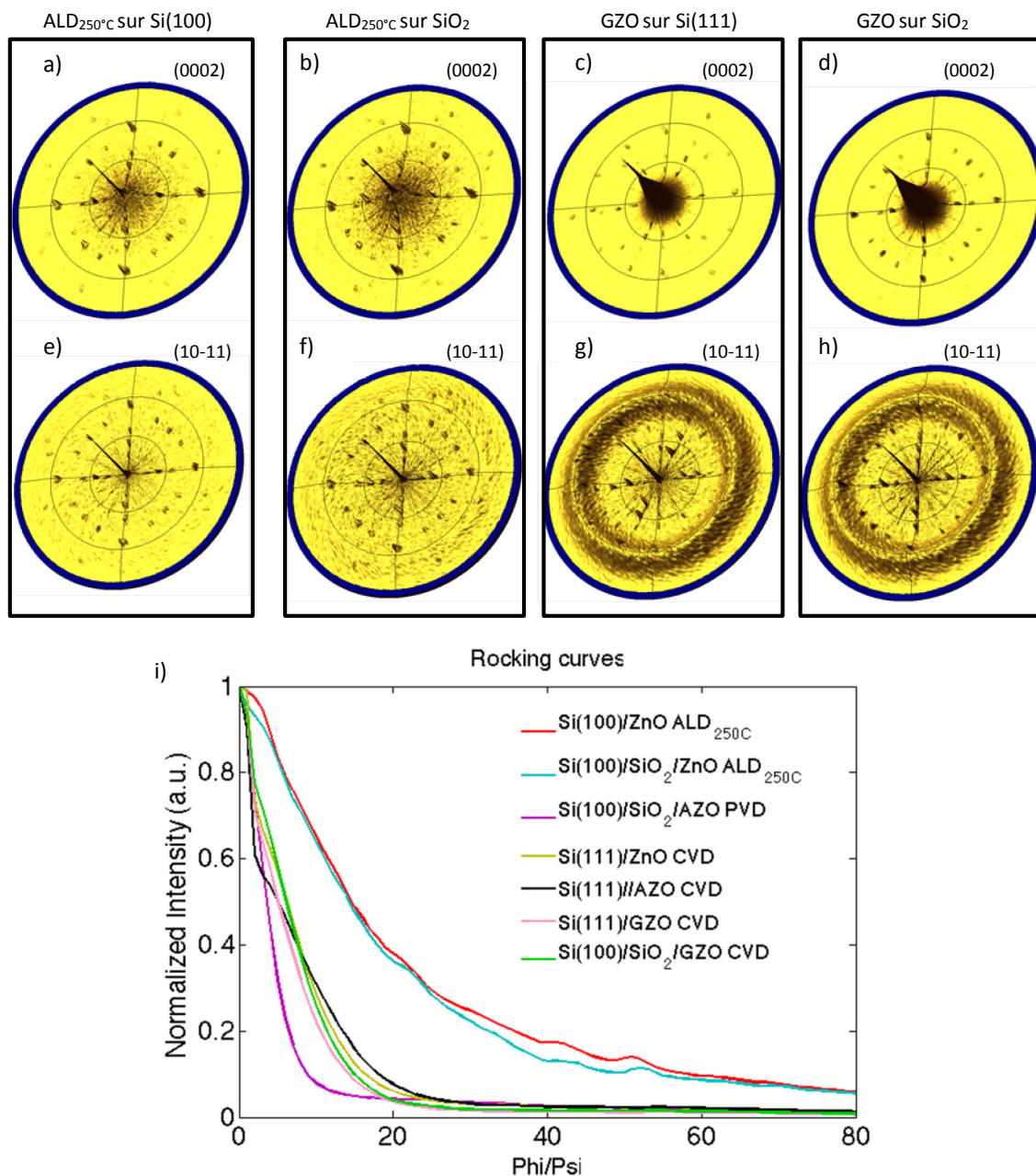


Fig. 77 Résultats des analyses pour déterminer l'orientation des grains dans les couches. Dans le plan grâce aux figures de pôle suivant les pics de diffraction (0002) et (10-11): a) et e) ALD1, b) et f) ALD2, c) et g) CVD3, et d-h) CVD4. Et hors plans i)

grâce aux « Rocking curves » obtenues suivant le pic de diffraction (0002) pour les 7 couches présentant une texturation. Les courbes ont été normalisées pour une meilleure comparaison.

3.2.4 Conclusion

Toutes ces analyses préliminaires à la croissance des nanofils nous permettent de dire que les couches qui présentent une meilleure texturation (0002) sont les couches PVD et les 4 couches déposées par CVD, en particulier les couches CVD3 et CVD4. Les couches ALD3 et ALD4 sont faiblement texturées, et les couches ALD1 et ALD2 le sont encore moins. Ces différences peuvent être attribuées principalement aux conditions de dépôt des couches et notamment la température de dépôt. La différence observée entre les couches ALD3-ALD4 et AZO PVD peut être mieux comprise par le fait que le dépôt par pulvérisation cathodique est très directionnel par rapport au dépôt ALD, ce qui lui conférerait une meilleure texturation dans le cas où elle est déposée sur un substrat en silicium ou sur un oxyde.

Par ailleurs, il restera à vérifier au niveau du fonctionnement électrique que le dopage ne dégrade pas trop la réponse du capteur. Si c'était le cas, les couches CVD1 constitueraient une solution alternative, pourvu que les nanofils obtenus sur cette couche satisfassent à nos besoins.

Venons-en maintenant à la croissance de nanofils sur ces couches analysées.

3.3 Croissance de nanofils

3.3.1 Croissance de nanofils sur les différentes couches de ZnO

Les paramètres de croissance ont été gardés constants pour tous les échantillons: $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=16\text{ h}$ et une concentration équimolaire des précurseurs $[C]=30\text{ mM}$. Après croissance, les caractéristiques des nanofils ont été estimées grâce aux images MEB en coupe transversale et en vue de dessus, en particulier leurs dimensions et l'angle d'inclinaison par rapport à la normale du substrat.

Les images MEB des nanofils en coupe transversale et en vue de dessus sont présentées sur la figure 78. Les dimensions des nanofils vont de 57 à 115 nm de diamètre et de 1140 à 2248 nm de longueur en moyenne. Les angles d'inclinaison moyens varient de 1,4 à 5,8°. Le tableau 16 récapitule l'ensemble de ces valeurs ainsi que la densité moyenne des nanofils estimée à partir des images MEB.

No.	Echantillon	Diamètre moyen (nm)	Longueur moyenne (nm)	Densité moyenne de nanofils (μm^{-2})	Angle d'inclinaison moyen ($^{\circ}$)
ALD1	Si(111)/ZnO ALD ₁₅₀ °C	60 ± 10	1853 ± 165	89 ± 6	5.6 ± 5
ALD2	Si(100)/SiO ₂ /ZnO ALD ₁₅₀ °C	78 ± 11	2041 ± 130	37.6 ± 3	5.8 ± 3.8
ALD3	Si(100)/ZnO ALD ₂₅₀ °C	57 ± 11	1472 ± 156	184 ± 5	3.7 ± 2.8
ALD4	Si(100)/SiO ₂ /ZnO ALD ₂₅₀ °C	47 ± 8	1335 ± 69	181 ± 16	3.2 ± 3
PVD	Si(100)/SiO ₂ /AZO PVD	87 ± 30	1447 ± 108	162.6 ± 10	1.7 ± 0.7
CVD1	Si(111)/ZnO CVD	115 ± 17	1140 ± 81	106.3 ± 6	1.4 ± 1
CVD2	Si(111)/AZO CVD	66 ± 13	1435 ± 21	127.6 ± 4	3.9 ± 3
CVD3	Si(111)/GZO CVD	85 ± 23	2248 ± 178	116.6 ± 6	2.4 ± 2
CVD4	Si(100)/SiO ₂ /GZO CVD	59 ± 16	1378 ± 140	182 ± 5	2.5 ± 1.9

Tableau 16 Caractéristiques des nanofils obtenus sur les différentes couches de germination.

Comme attendu, les nanofils sur les couches ALD1 et ALD2 (Fig. 78a et b) ont un angle moyen d'inclinaison plus élevé que sur le reste des échantillons, en plus d'avoir les valeurs les plus faibles de densité. Les nanofils

obtenus sur les couches ALD3 et ALD4 ont des caractéristiques très similaires entre elles indépendamment du fait que la couche de germination soit déposée sur Si(100) (Fig. 78c) ou SiO₂ (Fig. 78d).

D'un autre côté les nanofils sur CVD1 (Fig. 78f) sont très compacts : leur diamètre moyen est le plus élevé avec une densité qui est relativement faible (106,3 NFs/μm²). Les nanofils obtenus sur les trois autres couches déposées par CVD ont des propriétés similaires. Il est à remarquer que seuls les nanofils obtenus sur la couche CVD2 ont un angle d'inclinaison élevé par rapport aux nanofils obtenus sur les autres couches CVD.

De manière générale, les nanofils obtenus sur CVD3 (Fig. 78h) et PVD (Fig. 78e) présentent les meilleures caractéristiques de dimensions, d'alignement et de densité parmi les couches déposées à haute et basse température, respectivement. Les nanofils sur le premier échantillon possèdent la longueur moyenne la plus élevée parmi tous les échantillons (2248 nm) et une densité relativement faible (116,6 NFs/μm²), alors que pour le deuxième échantillon la longueur et la densité moyennes atteintes sont 1447 nm et 132,6 nanofils/μm², respectivement.

On constate donc que la morphologie des nanofils est fortement associée aux caractéristiques de la couche de germination et que la texture de celle-ci joue un rôle important. En effet une dispersion dans la taille des grains (comme c'est le cas de la couche ALD2) conduit à une dispersion des dimensions des nanofils obtenus, alors qu'une distribution plus homogène en taille des grains (comme c'est le cas des couches déposées par CVD), contribue directement à obtenir des nanofils avec un angle d'inclinaison moins important, donc des nanofils avec une bonne verticalité.

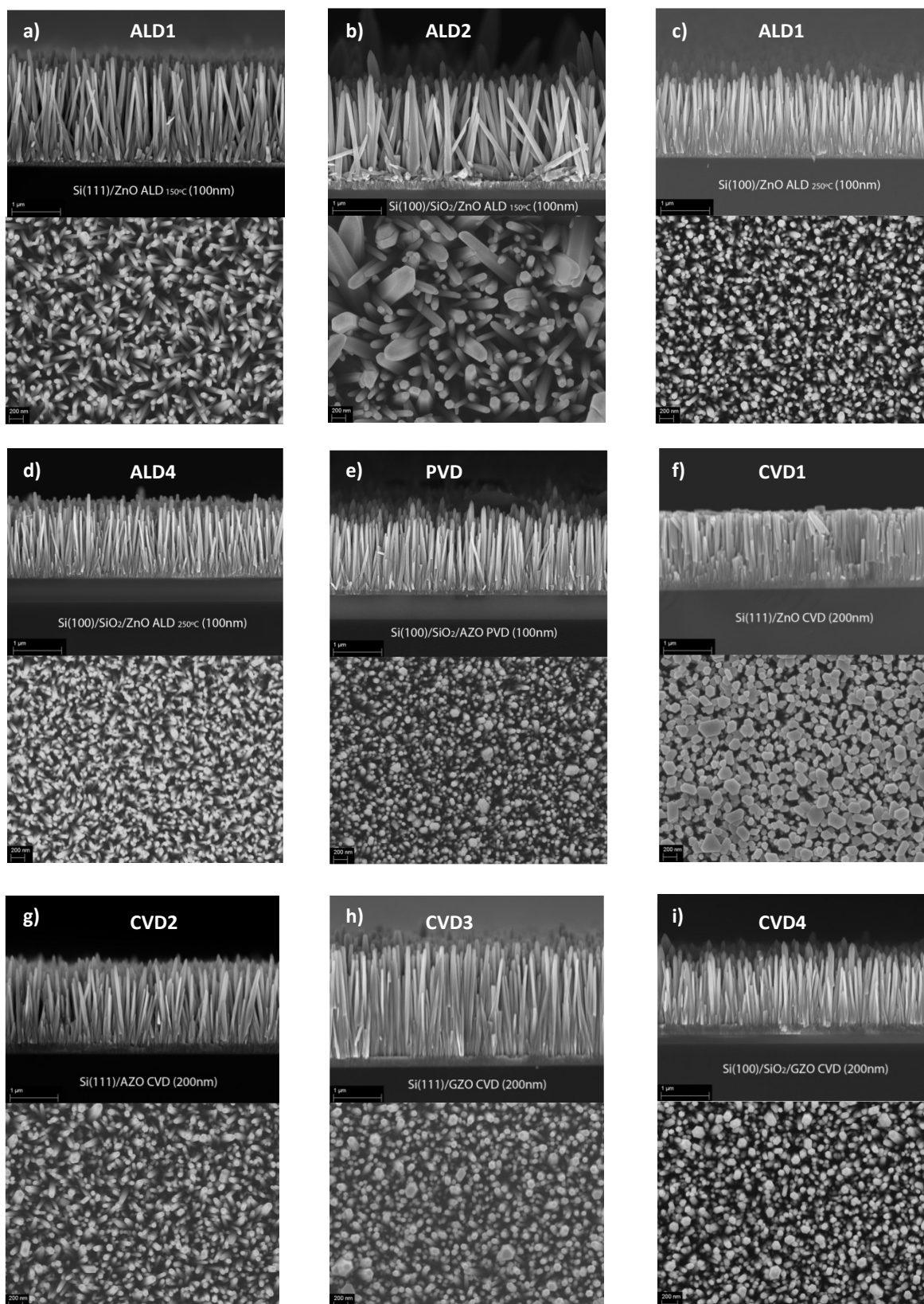


Fig. 78 Images MEB en section transversale et en vue de dessus des nanofils en ZnO après croissance sur les différentes couches de germination: a) ALD1, b) ALD2, c) ALD3, d) ALD4, e) PVD, f) CVD1, g) CVD2, h) CVD3 and (i) CVD4.

A présent, pour qualifier la qualité cristalline des nanofils obtenus, nous allons passer en revue leur réponse en photoluminescence, une technique systématique utilisée pour caractériser les nanofils à destination d'applications optiques [135].

3.3.2 Caractérisation par photoluminescence (PL) des nanofils

Les propriétés optiques d'un semiconducteur sont directement liées à des effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence, incluant les effets excitoniques produits par les interactions coulombiennes (un exciton est une paire électron-trous liée par une interaction coulombienne). Les propriétés extrinsèques sont reliées aux défauts et aux dopants, qui créent des niveaux électroniques discrets dans la bande interdite [24].

De manière générale, le spectre typique en PL du ZnO est composé de deux bandes d'émission principalement. La première est la bande d'émission dans le visible (souvent appelé bande de défauts), qui tire son existence de la présence de défauts cristallins et des impuretés, et est surtout centrée vers 2,45 eV (dans le vert). Ces défauts sont associés à des états profonds, et donc éloignés des bandes de valence et de conduction. L'émission la plus connue reste la luminescence verte mais certains défauts peuvent aussi faire émettre dans le jaune ou rouge (à des énergies inférieures à 2,1 eV). Les lacunes d'atomes et les atomes interstitiels (la structure wurtzite présente des sites tétraédriques et octaédriques) sont les défauts les plus souvent évoqués. Ces nombreuses sortes de défauts peuvent expliquer la largeur de la bande visible qui s'étend souvent de 1,9 à 2,7 eV (450 à 650 nm) dans le spectre vert et bleu principalement. L'absence de luminescence dans le visible est donc un indicateur de la qualité structurale des échantillons de ZnO et concorde avec une bonne stœchiométrie du matériau.

La deuxième bande d'émission correspond à la bande excitonique qui provient des recombinaisons des excitons liés à des donneurs et/ou accepteurs neutres. Les recombinaisons excitoniques sont surtout observables à des températures cryogéniques. Ces deux bandes d'émission sont illustrées sur la figure 79.

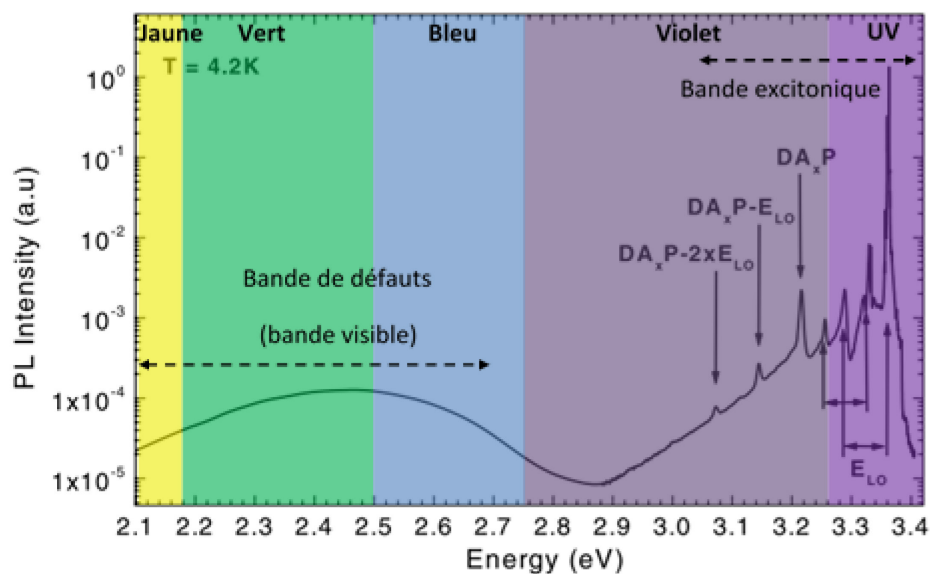


Fig. 79 Spectre de photoluminescence d'un substrat ZnO massif à 4,2K (excitation HeCd), montrant les émissions excitoniques, les excitons liés à un donneur/accepteur et l'émission profonde [135].

Parmi les échantillons avec des nanofils, ceux qui présentent les meilleures propriétés en termes de dimensions et verticalité ont été analysés pour explorer leur qualité via des analyses de photoluminescence. De ce fait, seuls les spectres des échantillons PVD, CVD1, CVD3 et CVD4 sont montrés sur les figures 80a, b c et d, respectivement.

D'une part, les nanofils synthétisés sur PVD et CVD1 montrent une émission large autour de 2,2 et 2,5 eV (dans le vert) (Fig. 80a et c), respectivement. Cette émission du ZnO dans le vert est liée à des lacunes d'oxygène ionisées par des impuretés résiduelles [24]. Les nanofils synthétisés sur CVD3 et CVD4 montrent une émission plutôt autour de 2 eV (dans l'orange) qui est associée à des défauts interstitiels d'oxygène [136] (Fig. 80b et d).

D'autre part, à température cryogénique, l'émission des excitons liés est le canal de radiation radiative dominant [135]. Pour les 4 échantillons il est observé que l'émission de la bande excitonique est bien plus importante par rapport à leurs respectives émissions dans le visible.

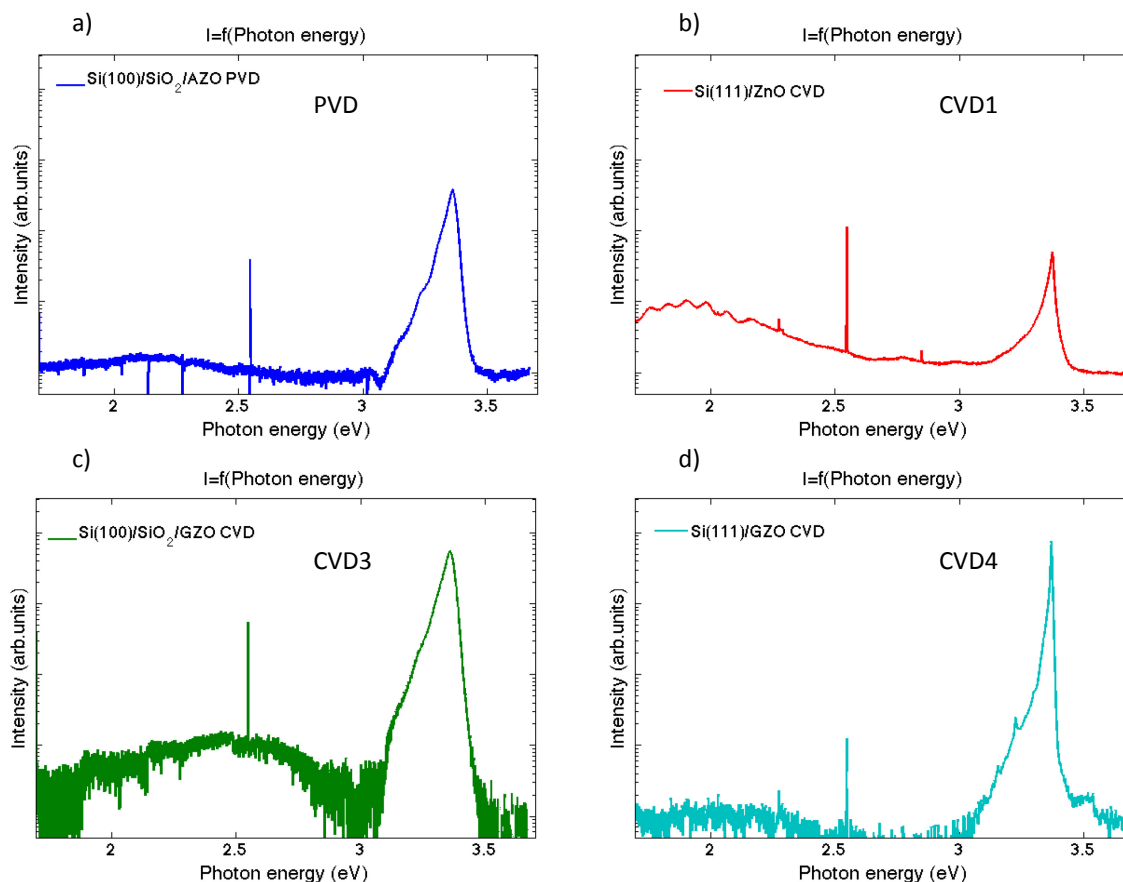


Fig. 80 Spectres de photoluminescence à 10K des nanofils en ZnO obtenus sur 4 différents échantillons : a) PVD ; b) CVD1 ; c) CVD3 et d) CVD4.

Les valeurs des largeurs à mi-hauteur de l'exciton lié à des donneurs pour les échantillons PVD et CVD4 sont 40 meV et 45 meV, respectivement.

Les nanofils sur les échantillons CVD1 et CVD3 produisent une émission forte et étroite qui peut être associée à un exciton lié à un donneur ionisé, avec une largeur à mi-hauteur de 21 meV et 8 meV, respectivement. Ces pics d'émission observés sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature pour le ZnO ([116], [136], [137]).

Comme il a été évoqué précédemment, la qualité des nanofils en ZnO peut être évaluée à partir du rapport des deux pics d'émission, c'est-à-dire le rapport émission excitonique/émission dans le visible. L'intensité excitonique est deux ordres de grandeur plus importante que l'intensité dans le visible pour les nanofils synthétisés sur PVD et CVD4. Pour l'échantillon CVD1 le rapport est égal à 5, et est le plus faible parmi les 4 échantillons, suggérant la présence de centres de recombinaison non radiatifs.

Finalement le rapport des émissions pour les nanofils sur CVD3 est de 3 ordres de grandeur, ce qui indique qu'ils ont une capacité plus élevée à émettre dans l'UV ainsi que la meilleure qualité cristalline parmi les 4 échantillons.

On peut donc dire que les nanofils analysés dans cette partie se caractérisent par une émission excitonique plus importante que leur émission dans le visible. Ceci indique que les nanofils obtenus ont une bonne qualité structurale. Les rapports émission excitonique/émission visible signalent que parmi les 4 échantillons, les nanofils obtenus sur l'échantillon CVD3 (Si(111)/GZO CVD) possèdent la meilleure qualité structurale.

4 Conclusion

La croissance hydrothermale réunit les conditions que nous recherchions pour concevoir des dispositifs à nanofils piézoélectriques, à savoir : la compatibilité avec le budget thermique imposé pour le post-traitement de puces microélectroniques, la croissance sur des couches de matériaux diverses et polycristallines avec une bonne texturation, l'obtention de nanofils de dimensions et de densité maîtrisée. J'ai donc mis en place un procédé de croissance de nanofils en ZnO par voie hydrothermale à basse température, en me basant sur les travaux existants dans la littérature.

Dans un premier temps, les différents paramètres associés à ce procédé, tels que le temps de croissance, la température de croissance, l'épaisseur de la couche de germination et la concentration des précurseurs chimiques, ont été optimisés. J'ai pu constater que ce type de croissance était limité par l'apport de matière présente dans la solution. Cependant, j'ai pu obtenir des conditions satisfaisantes pour notre application en termes de dimensions, densité et inclinaison, correspondant à une température de synthèse de 90°C, avec une concentration de l'ordre de 30 mM.

Le choix d'une couche de germination doit être en accord avec le schéma d'intégration du dispositif envisagé. Cet aspect nous a conduits à analyser des couches polycristallines compatibles avec les procédés de salle blanche. Selon leurs caractéristiques comme leur épaisseur, leur dopage ou encore leur technique de dépôt, les couches polycristallines influencent fortement la morphologie des nanofils obtenus par la suite.

Parmi les couches analysées, les couches ALD montrent une nette amélioration des caractéristiques des nanofils lorsque la température de dépôt passe de 150 °C à 250°C. D'autres groupes comme S. Pung *et al.* ont aussi observé que le rôle de la température de dépôt de couches ALD de ZnO était déterminant pour l'orientation des couches minces [138]. Ils ont notamment montré que pour des couches déposées dans la fourchette de température 130-155 °C, un mélange de grains d'axe c orienté perpendiculaire et parallèlement à la surface du substrat peut être attendu. En revanche, pour des températures de dépôt entre 155 et 220 °C, seuls des grains avec d'axe c perpendiculaire à la surface du substrat sont observés. Enfin pour des températures entre 220 et 330 °C, les cristaux orientés suivant le plan (0002) sont dominants.

Les couches déposées par pulvérisation magnétron et par CVD conduisent à des nanofils verticaux. La bonne texturation de la couche déposée par pulvérisation cathodique peut être expliquée par la directionnalité du dépôt, qui induit une formation colonnaire de la couche. L'orientation suivant l'axe c de cette couche est aussi expliquée par le modèle de « la survie du plus rapide » (survival of the fastest, en anglais) proposé par Drift [139]. D'après ce modèle, des nucléations avec différentes orientations peuvent avoir lieu dans la phase initiale du dépôt, où chaque noyau est en concurrence avec les autres, et c'est finalement les noyaux ayant la vitesse de croissance la plus rapide qui « survivent », dans notre cas ceux possédant une orientation c.

Les couches déposées par CVD conduisent naturellement à une couche orientée principalement grâce aux effets de la température de croissance, qui sont de l'ordre de 400 °C dans notre cas (mais pouvant atteindre les 1000 °C), et qui favorisent non seulement la cristallinité et la texturation des couches, mais aussi la distribution plutôt uniforme des grains sur ces couches.

Le choix d'un type particulier de couche est influencé par d'autres aspects. Par exemple, le processus de dépôt par ALD est scindé en deux réactions qui s'enchaînent et se répètent (cycle) pour chaque monocouche, afin d'assurer la saturation de celle-ci avant de commencer le cycle suivant. Ceci résulte en une vitesse de dépôt plus lente par rapport aux techniques PVD ou CVD. Dans notre par exemple (à 250 °C), la vitesse de dépôt est de 1,2 Å/cycle (1 cycle=15,12 s, donc une vitesse de 0,08 Å/s). Cependant, le dépôt par ALD est conforme, et permet un bon contrôle de l'épaisseur.

La pulvérisation cathodique magnétron est, quant à elle, connue pour être l'une des techniques les plus modulables pour les dépôts, au détriment de la qualité cristalline des couches, donnant souvent lieu à une structure colonnaire [133], et conduisant à des dépôts non conformes.

De manière générale, nous avons identifié des couches de germination en ZnO pouvant être utilisées pour la croissance de nanofils. Le choix de l'une ou l'autre des couches est lié à l'application finale. Par exemple des couches déposées à basse température seront préférables pour une intégration de nanofils sur des substrats souples ou sur des puces microélectroniques, comme c'est le cas pour nous. Le tableau 17 permet d'avoir une vue synthétique des résultats les plus importants présentés lors de ce chapitre comme pour les couches de germination et comme les nanofils ayant poussé sur ces couches.

ECHANTILLON		COUCHE DE GERMINATION		NANOFILS			
No.	Echantillon	Dopage	Texturation (DRX)	Ø (nm)	L (nm)	Angle d'inclinaison moyen (°)	PL
ALD1	Si(111)/ZnO ALD _{150°C}	😊	😞	😊	😊	😞	-
ALD2	Si(100)/SiO ₂ /ZnO ALD _{150°C}	😊	😞	😊	😊	😞	-
ALD3	Si(100)/ZnO ALD _{250°C}	😊	😊	😊	😊	😊	-
ALD4	Si(100)/SiO ₂ /ZnO ALD _{250°C}	😊	😊	😊	😊	😊	-
PVD	Si(100)/SiO ₂ /AZO PVD	😊	😊	😊	😊	😊	😊
CVD1	Si(111)/ZnO CVD	😊	😊	😊	😊	😊	😊
CVD2	Si(111)/AZO CVD	😊	😊	😊	😊	😊	-
CVD3	Si(111)/GZO CVD	😊	😊	😊	😊	😊	😊
CVD4	Si(100)/SiO ₂ /GZO CVD	😊	😊	😊	😊	😊	😊

Tableau 17. Récapitulatif des caractéristiques les plus importantes pour les couches de germination et pour les nanofils

D'après les analyses θ -2 θ , les figures de pôle et les « rocking curves » effectués par DRX, nous avons pu identifier les couches de ZnO dopées au gallium (GZO) déposées par CVD, les couches de ZnO dopées à l'aluminium (AZO) déposées par pulvérisation cathodique magnétron et les couches de ZnO (intrinsèque) déposée par CVD, comme étant bien orientées. En particulier, Il a été constaté que les couches de ZnO et ZnO dopées au gallium (GZO) déposées par CVD, ainsi que les couches dopées à l'aluminium (AZO) déposées par pulvérisation cathodique magnétron possèdent des grains avec leur axe c orientés de façon perpendiculaire à la surface de la couche et avec des valeurs de mosaïcité (inclinaison) faibles. Ces couches conduisent à des nanofils avec des bonnes caractéristiques, et avec un angle d'inclinaison faible.

Les analyses en photoluminescence montrent que parmi les nanofils obtenus sur ces couches, ceux obtenus sur CBD3 (Si(111)/GZO CVD) possèdent une meilleure qualité structurale, avec moins de défauts étant donné leur forte émission dans l'UV. De ce fait, la couche de GZO a été retenue pour la suite, pour la réalisation du dispositif.

Deux remarques importantes sont à faire. D'une part, il est clair que par rapport aux simulations, qui suggèrent l'utilisation d'une épaisseur faible de couche de germination (cf. chapitre II), les meilleurs résultats obtenus ici en termes de croissance de nanofils sont sur des couches d'épaisseur 200 nm. Malheureusement nous n'avons pas pu étudier l'influence de l'épaisseur de ces couches sur les caractéristiques des nanofils, et reste un point à éclairer. D'autre part, seules les caractérisations de dispositifs futurs peuvent nous permettre d'évaluer si le dopage des couches dégrade la réponse du pixel ou non.

Abordons maintenant la partie réalisation du dispositif.

CHAPITRE V. Réalisation technologique du dispositif

Introduction

Au chapitre I nous avons passé en revue les différentes propriétés du ZnO, ainsi que quelques dispositifs existants exploitant l'effet piézoélectrique comme principe de transduction. Puis, au chapitre II, j'ai montré principalement les résultats obtenus en termes de simulations multi-physiques d'un nanofil lorsqu'il est fléchi et en tenant compte de l'environnement capteur. Ceci a mené à l'élaboration, au chapitre III, d'une expérience de caractérisation reproduisant au mieux les conditions du modèle, puis au chapitre IV d'un procédé de croissance compatible avec l'obtention de nanofils de ZnO verticaux, de bonne qualité structurale et intégrables sur une puce microélectronique. Les 2 aspects qu'il reste à présent à aborder sont :

- La réalisation d'électrodes sur la dite puce microélectronique.
- La localisation de nanofils isolés et reliés par les électrodes.

En effet, pour arriver à intégrer les nanofils en ZnO suivant le schéma d'intégration qui a été présenté au chapitre II, il faut contrôler les sites de nucléation des nanofils. Ce contrôle permettrait non seulement de réduire la densité de nanofils, mais aussi de rendre compatible l'approche d'intégration sur puce, en localisant les nanofils vis-à-vis de l'emplacement des électrodes nécessaires pour exploiter l'effet piézoélectrique au sein d'un nanofil.

Ce dernier chapitre a donc pour objectif de décrire la réalisation technologique de pixels à un nanofil.

Dans un premier temps, les premières étapes technologiques permettront de définir les matrices de trous dans laquelle les nanofils seront contraints de croître, puis d'optimiser le procédé de croissance du chapitre IV en conséquence. Et dans un deuxième temps, les étapes technologiques ayant permis de contacter individuellement les nanofils de la matrice seront détaillées.

1. Croissance localisée : contrôle de la densité de nanofils

De nombreux groupes ont reporté des résultats impressionnants de croissances localisées de nanofils par voie hydrothermale en utilisant uniquement une résine photosensible pour délimiter les zones de croissance des fils (trous) [136-144].

Par exemple, Y. He *et al.* ont fait croître des nanofils en ZnO de manière localisée sur une couche de ZnO déposée par PLD sur un substrat en saphir avec une orientation (0001). La figure 81a montre leurs résultats, avec des motifs d'un diamètre de 610 nm avec des distances entre les trous de 390 nm [141].

La figure 81b correspond aux résultats de J. Volk *et al.* sur un substrat monocristallin de ZnO (homoépitaxie) avec des motifs en réseau hexagonal et différentes densités allant de 6 à 25 nanofils/ μm^2 [142]. Il est évident que dans ce cas, de par la qualité du substrat monocristallin utilisé, les nanofils ont une très bonne qualité cristalline ainsi qu'une bonne verticalité.

La figure 81c montre des nanofils en ZnO synthétisés sur une couche polycristalline d'AZO déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat en silicium (100) effectué par R. Erdélyi *et al.* avec des motifs de 130 nm de diamètre et avec un pas de 500 nm [93]. On constate une dispersion nettement plus importante de fils en termes de taille, formes et orientations des nanofils (même groupe que Fig. 81b).

Y. Wei *et al.* ont effectué une hétéro-épitaxie de nanofils en ZnO sur un substrat monocristallin de GaN (0001) sur des motifs d'ouverture de 600 nm et une période de 2 μm (Fig. 81d) [145].

Finalement la Fig. 81e montre une homoépitaxie localisée de nanofils en ZnO sur un substrat monocristallin en ZnO d'orientation (0001). La taille des motifs est de 178 nm avec une période de 330 nm [146].

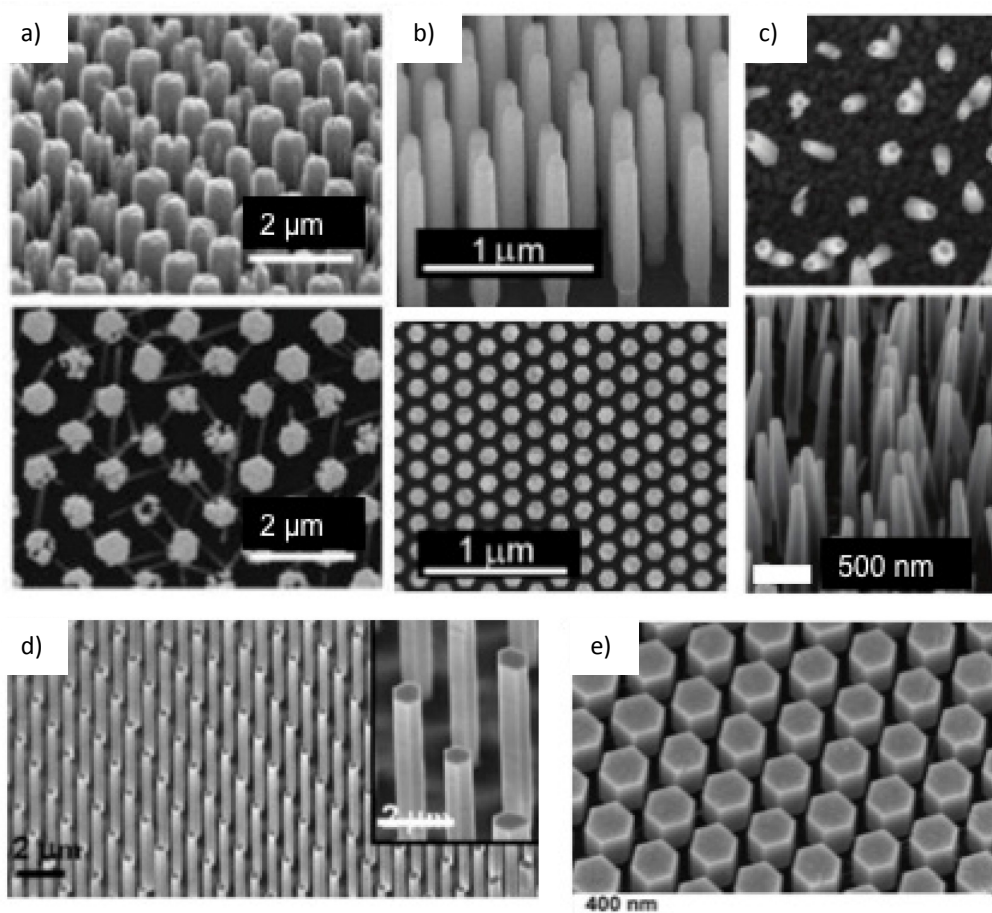


Fig.81 Exemples de croissances localisées de nanofils en ZnO par voie hydrothermale sur différents substrats : a) sur Saphir/ ZnO (PLD)[141] ; b) sur substrat ZnO monocristallin[142] ; c) sur Si(100)/ ZnO AZO (pulvérisation cathodique magnétron DC [93]; d) hétéro-épitaxie sur substrat GaN (0001) monocristallin [145]; et d) homoépitaxie sur substrat ZnO monocristallin (termination Zn) [146].

Il apparaît clairement que si l'obtention de nanofils très réguliers, orientés et de bonne qualité cristalline est relativement aisée sur des substrats monocristallins, en revanche des difficultés apparaissent dès lors que la couche de germination est polycristalline (Fig. 81c).

De plus, le principal problème lié à l'utilisation d'une résine photosensible pour délimiter la zone de germination des nanofils est la compatibilité avec le flux global des différentes étapes du procédé complet de fabrication, et la configuration finale souhaitée pour le pixel. On propose alors de substituer cette résine par un masque dur (Fig. 82). L'avantage d'un masque dur est double : tout d'abord, il permet une bonne définition des motifs, même aux petites dimensions (là où des fluctuations de la résine dans la solution chimique de croissance peuvent entraîner des imperfections), et ensuite il sera généralement résistant aux étapes successives physiques et chimiques du procédé (là où la résine peut requérir un durcissement préalable). Cependant, l'introduction de ce masque dur modifie la configuration de notre pixel, puisqu'il introduit une couche supplémentaire (isolante) entre électrodes et couche de germination. Ceci pose plusieurs questions. Premièrement, nous avons vu que le potentiel s'étendait jusque dans la couche de germination. Ici, les charges intervenant seront uniquement au contact du fil, et non plus de la couche. Ceci ne devrait pas avoir un impact significatif, le maximum du potentiel étant généré dans le nanofil (ceci a été brièvement vérifié par des simulations de cette configuration). Cependant, dans le cas où le contact physique entre le fil et l'électrode est perdu (introduction d'un $\delta > 0$ nm, cf. chapitre II) on perdrait alors le bénéfice du potentiel généré dans la couche et on passerait alors dans un fonctionnement capacitif. La raison pour laquelle nous nous autorisons tout de même la présence de cette couche isolante est que les cas $\delta > 0$ nm ne semble pas être le cas général. En effet, nous verrons dans ce qui suit que le diamètre des nanofils obtenus est généralement plus grand que l'ouverture prévue, et alors on se retrouve dans le cas $\delta < 0$ nm où les électrodes ont toujours un point de contact avec le nanofil.

Enfin, il faut prendre en compte un critère purement technologique qui est la « fragilité » de la couche de germination en ZnO. Celle-ci peut être attaquée ou sa cristallinité modifiée par les étapes successives de dépôt, lithographie et gravure des couches supérieures. Dès lors, la présence du masque dur permet de protéger la couche de ZnO jusqu'à l'ouverture finale des trous lors du procédé complet.

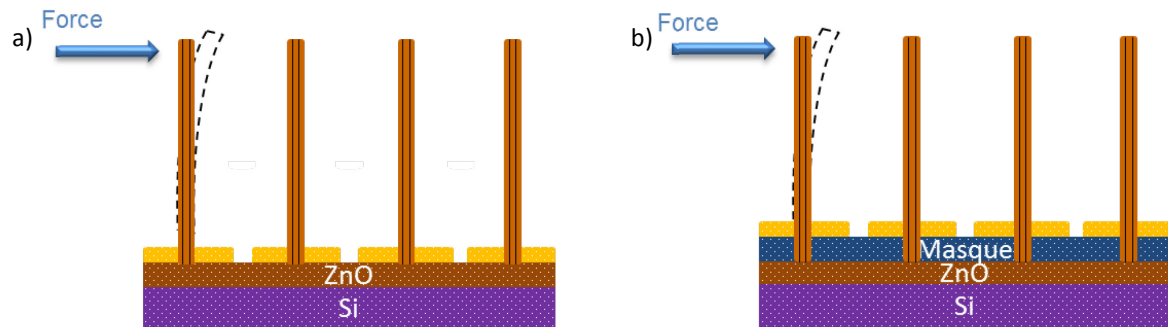


Fig.8.2 Schéma de plusieurs pixels adjacents selon la configuration décrite dans le modèle (chapitre II) ; b) Schéma de ces pixels en présence d'un masque dur facilitant la définition des motifs.

1.1 Choix d'un masque dur pour les motifs

Parmi les choix à disposition de matériaux pouvant être utilisés comme masque dur, on trouve principalement le dioxyde de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium (Si_3N_4). Comparons quelques cas d'utilisation et les contraintes associées à ces deux matériaux :

- D'une part, pour les applications MEMS (Micro Electro Mechanical Systems), le dépôt de Si_3N_4 par LPCVD (Low-Pressure CVD) peut avoir lieu entre 700 et 850 °C, ce qui interdit son utilisation sur des wafers où les lignes d'interconnexion en aluminium sont déjà réalisées. Le Si_3N_4 déposé par PECVD (Plasma-Enhanced CVD) contient substantiellement plus d'hydrogène par rapport à celui déposé par LPCVD, et il s'agit donc d'un nitrure non-stœchiométrique. Les températures de dépôt par PECVD sont comprises entre 250 et 350 °C, et il est donc possible de l'utiliser sur des wafers CMOS terminés [149].
- D'autre part, dans le cas du SiO_2 , à cause des contraintes thermiques induites par la présence d'un niveau métallique sur un wafer, le diélectrique entre chaque niveau de métal est déposé par LPCVD à 400 °C ou par PECVD entre 250 °C et 400°C. Les dépôts de ce diélectrique en dessous de 500 °C conduisent à des faibles densités par rapport aux dépôts à plus haute température.

Le type de gravure préconisée dans cette partie est la gravure ICP-RIE (Inductively Coupled Plasma Reactive-Ion etching, ou gravure ionique réactive avec un système de torche à plasma), qui est une gravure physique, sous l'effet d'un bombardement, doublée d'une gravure chimique, où les précurseurs gazeux réagissent chimiquement avec les éléments de la surface. Dans notre cas nous voulons utiliser l'aspect anisotrope de la gravure pour définir des fenêtres de germination des nanofils à travers le masque dur. L'option d'utiliser une chimie de gravure à base de BCl_3 a été écartée, étant donné que ce composé grave fortement le ZnO [150]. En conséquence les matériaux gravés avec cette chimie ont été écartés (par exemple le HfO_2), car la sélectivité de gravure serait mauvaise.

Le choix du matériau se fait sur la sélectivité de sa gravure vis-à-vis du ZnO. Celle-ci a été évaluée expérimentalement. Des essais sur un échantillon avec une couche de ZnO ALD (50 nm) déposée sur Si(100) ont démontré que le ZnO est moins vite gravé en utilisant la chimie de gravure du Si_3N_4 par rapport à la chimie de gravure du SiO_2 . Les couches de ZnO ont été mesurées avant et après les gravures à l'aide d'un ellipsomètre. Les résultats montrent que dans le premier cas, la vitesse de gravure de ZnO est estimée à 1,03 Å/s, alors que dans le deuxième cas la vitesse de gravure est estimée à 1,56 Å/s.

Compte tenu de ces résultats, j'ai choisi de travailler avec un masque dur de Si_3N_4 pour effectuer les essais de croissance localisée. Les paramètres de dépôt et de gravure ICP-RIE du Si_3N_4 sont résumés dans le tableau 18.

Dépôt PECVD de Si_3N_4		Gravure ICP-RIE du Si_3N_4	
Machine	Corial DL250	Bâti	ICP-Oxford
Pression de travail	1500 mTorr	Pression de travail	10 mTorr
Puissance	200 W	Puissance RIE	50 W
Température de dépôt	280 °C	Puissance ICP	200 W
Flux SiH_4	100 sccm	Température de gravure	10 °C
Flux NH_3	500 sccm	Flux SF_6	40 sccm
Flux Ar	100 sccm	Flux O_2	20 sccm
Flux N_2	100 sccm	-	-
Epaisseur	100 nm	Temps de gravure	15 s (pleine plaque)

Tableau 18. Paramètres fixés pour le dépôt et pour la gravure du masque dur (Si_3N_4). Pour les flux, sccm veut dire centimètre cube standard par minute.

Il s'agit à présent de vérifier la compatibilité de la présence du masque dur avec la croissance des nanofils. On veut en effet que les nanofils croissent sur ZnO, dans les fenêtres ouvertes à travers le nitrure, mais pas sur le nitrure.

1.2 Sélectivité de la croissance par rapport aux matériaux utilisés

1.2.1 Sélectivité vis-à-vis du Si_3N_4

Une des premières étapes a donc consisté à vérifier la sélectivité de la croissance des nanofils par rapport à la couche de Si_3N_4 . Pour ce faire, j'ai effectué le dépôt des couches de ZnO et de Si_3N_4 sur un échantillon, donnant lieu à l'empilement $\text{Si}(100)/\text{ZnO ALD}_{250^\circ\text{C}} (20 \text{ nm})/\text{Si}_3\text{N}_4 (100 \text{ nm})$. Ensuite, une matrice de motifs carrés de côté 1 μm et espacés entre eux de 1 μm ont été dessinés sur le masque dur par le biais d'une étape de lithographie électronique et d'une gravure ICP-RIE de la couche de Si_3N_4 (Fig. 83a). Finalement, après le procédé de croissance de nanofils développé au chapitre IV, il a été constaté que plusieurs nanofils ont germé aux ouvertures du masque de Si_3N_4 découverts sur la couche de ZnO (Fig. 83b).

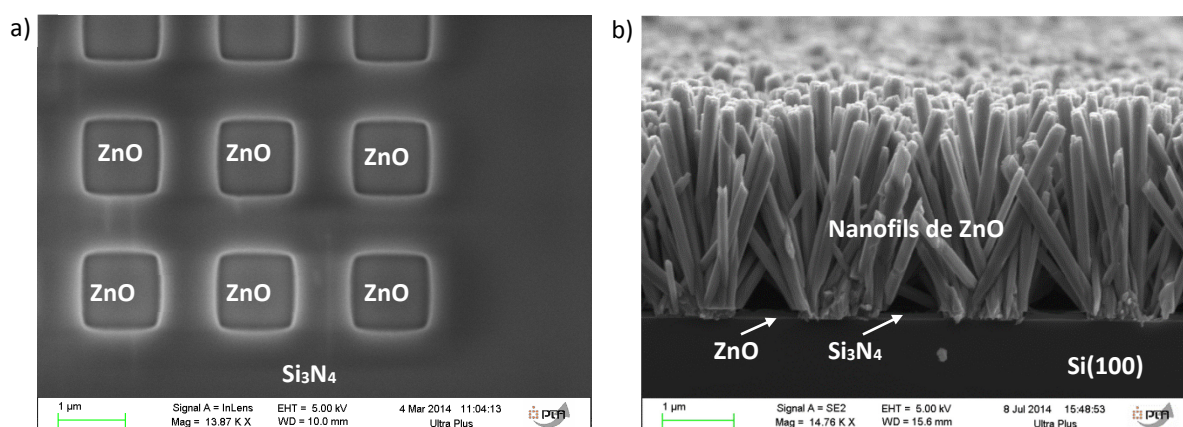


Fig. 83 Images MEB : a) en vue de dessus des motifs définis à travers la couche de Si_3N_4 et débouchant sur la couche de ZnO avant croissance. Le côté des motifs mesure 1 μm et ils sont espacés entre eux de la même distance. b) Image en coupe transversale des nanofils de ZnO obtenus sur les motifs après l'étape de croissance.

Cette étape montre que les nanofils croissent de manière sélective vis-à-vis de la couche de masque dur en Si_3N_4 .

1.2.2 Sélectivité de la croissance vis-à-vis de l'Au

Un autre paramètre important à valider est la sélectivité de la croissance des nanofils en ZnO par rapport aux électrodes. Pour ce faire, j'ai utilisé un masque de lithographie DUV comportant divers motifs. J'ai ensuite effectué un test de croissance pour estimer la sélectivité du procédé de croissance vis-à-vis des autres matériaux susceptibles d'être présents sur le dispositif.

J'ai utilisé une couche de germination en AZO PVD (voir chapitre IV), sur laquelle j'ai déposé une couche de Si_3N_4 (100 nm) me permettant d'obtenir une configuration semblable à celle du dispositif final visé. Sur cette couche de Si_3N_4 , j'ai ouvert des motifs par le biais d'une résine photosensible et du masque suscit. Dans ces motifs, j'ai déposé des électrodes en or (Au) que j'ai utilisées pour ouvrir la couche de Si_3N_4 jusqu'à découvrir le ZnO (Fig. 84a), sur laquelle doivent croître les nanofils par le biais du procédé développé.

Ensuite vient le dépôt de la résine photosensible, avec les étapes de lithographie classique (insolation et développement). Une étape de dépôt d'or et une autre de lift-off permettent de définir des lignes en or sur la couche de Si_3N_4 . La figure 84b montre des images MEB de l'échantillon avant gravure du masque en Si_3N_4 , après gravure du Si_3N_4 , et après la croissance de nanofils.

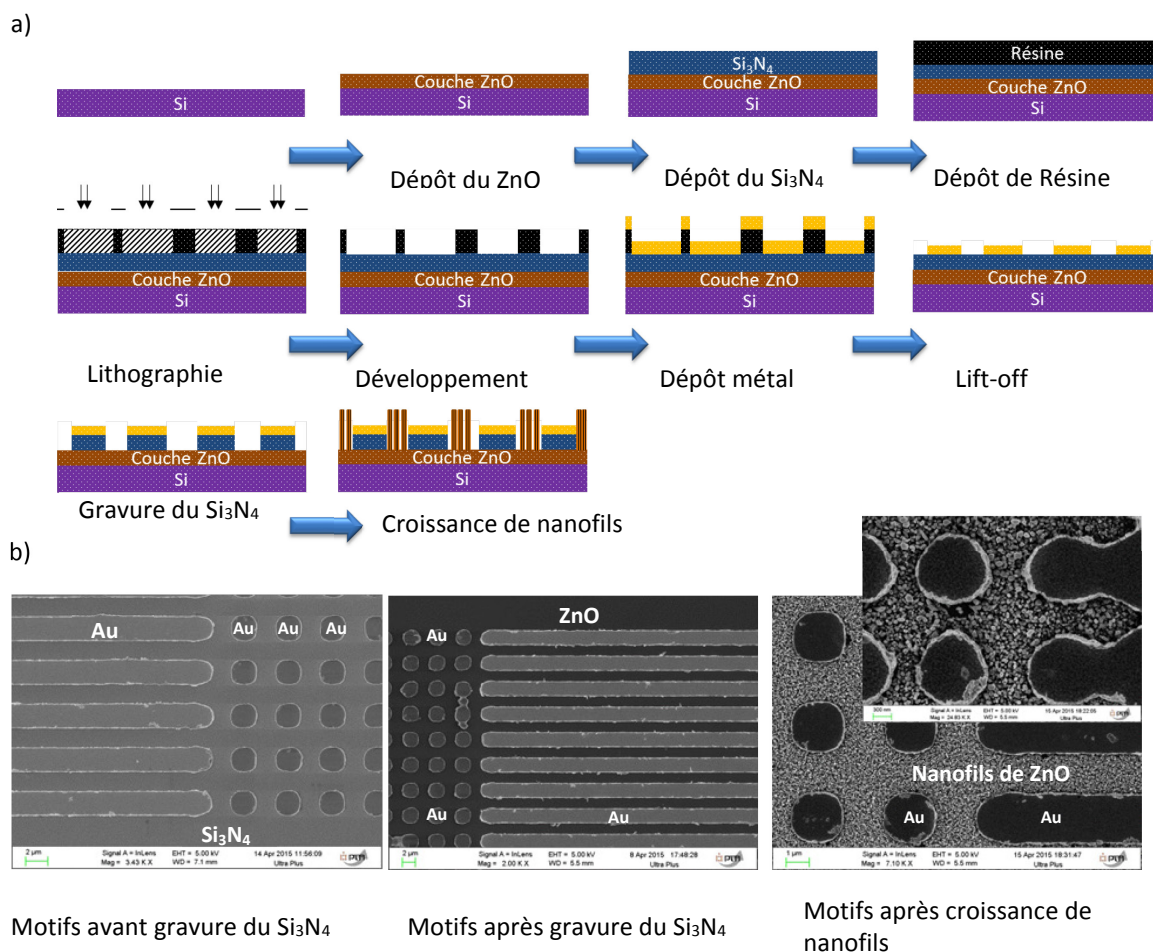


Fig.84 a) Schémas montrant l'enchaînement des étapes technologiques sur l'échantillon pour pouvoir arriver à une configuration où on a du métal déposé sur le masque dur, et ailleurs ce masque dur est gravé, exposant ainsi la couche de ZnO. b) Images MEB en vue de dessus avant gravure du Si_3N_4 , après gravure et après croissance des nanofils. Les zones où se situent les différents matériaux sont indiquées sur les images. L'insert sur la dernière image MEB correspond à un grossissement où l'on peut mieux apprécier la présence des nanofils en dehors des zones d'or, sur le ZnO exposé (la largeur et l'espacement entre les lignes est de 2 μm).

Les images MEB prises après croissance montrent bien que la croissance de nanofils n'a lieu qu'aux endroits où la couche de ZnO est exposée, et non sur les lignes en métal.

En conclusion, il est donc possible d'utiliser une couche de Si_3N_4 déposée par PECVD comme masque dur pour définir des fenêtres de croissance et utiliser des pistes en métal (en particulier de l'or) pour le dispositif final : les nanofils devraient toujours croître préférentiellement sur la couche de ZnO.

Dans un premier temps, j'ai donc cherché à optimiser la croissance localisée des nanofils dans des motifs simples, en l'absence d'électrodes.

1.3 Définition des motifs : quelle approche pour la localisation de la croissance des nanofils ?

On peut imaginer plusieurs manières de faire croître des nanofils avec un espacement contrôlé et suffisamment important (nanofils isolés).

La première idée consiste à réaliser des trous de dimensions très faibles afin de ne faire croître qu'un seul nanofil par trou comme le montre la Fig. 85a. L'autre méthode consiste à définir des plots dans la couche de germination sur lesquels où la croissance aurait lieu (Fig. 85b). Globalement, c'est la première méthode qui est adoptée dans la littérature et que nous avons naturellement considéré dans nos simulations. Cependant, afin de dissiper toute incertitude, nous avons testé ces 2 options.

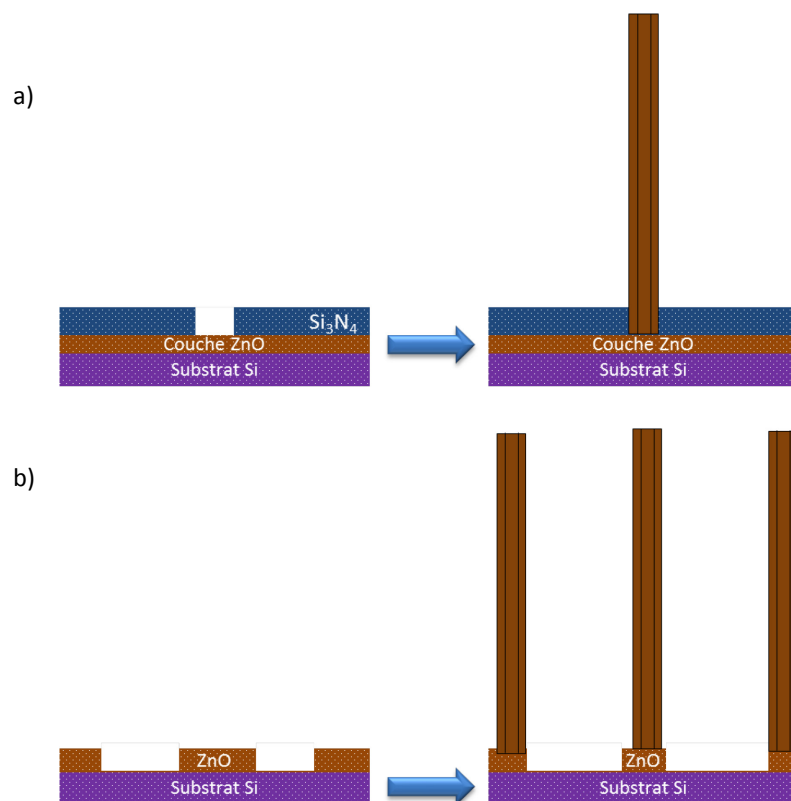


Fig.85 Schéma de la localisation des nanofils par : a) définition de trous sur le masque dur, et b) définition de plots dans la couche de germination.

1.3.1 Croissance localisée sur des plots

La figure 86a montre un exemple des essais menés dans le second cas, où grâce à une étape de lithographie et de gravure ICP-RIE du ZnO, j'ai défini des plots de 500 nm de côté espacés entre eux de 500 nm. La croissance sur ces plots est parfaitement possible, cependant les nanofils germinent à la fois à la surface et sur les flancs du plot, donnant lieu à un mélange de nanofils verticaux et inclinés (Fig. 86b et c). De plus, la gravure du ZnO induit un dépôt de polymères issus de la réaction chimique, et qui peut nuire à la croissance des nanofils (cf. Fig. 86d).

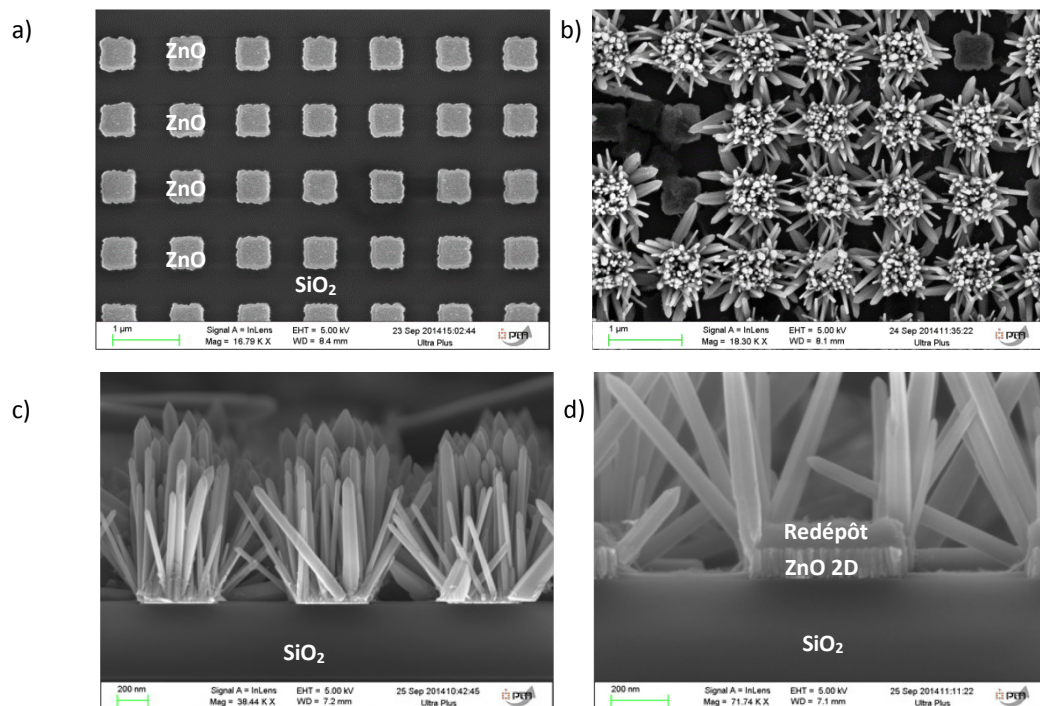


Fig.86 Images MEB : a) vue de dessus de plots de ZnO (taille 500 nm x 500 nm espacés de 500 nm) avant croissance de nanofils. b) Images en vue de dessus après croissance de nanofils. C) Image en coupe transversale des nanofils obtenus sur les plots, et d) image montrant un redépôt d'espèces chimiques (probablement de type polymère) produit lors de la gravure de la couche de ZnO et qui nuit à la croissance des nanofils sur le plot.

1.3.2 Croissance localisée dans des trous

La première approche paraît donc bien légitime et c'est celle que j'adopterai dans la suite de mes travaux.

Les échantillons utilisés pour les essais de croissance comportaient principalement des couches de ZnO déposées par ALD car le dépôt de cette couche était plus accessible pendant ma thèse que d'autres types de couches. Les résultats obtenus peuvent ensuite être transposés à d'autres couches, et principalement aux couches avec une bonne texturation comme la couche GZO CVD (cf. chapitre IV section 3). Mais nous verrons que cela a aussi été l'occasion de démontrer qu'un guidage mécanique de la croissance peut contrer en partie les effets de la polycristallinité de la couche et améliorer la verticalité des fils.

Les motifs d'étude ont été réalisés sur la plateforme technologique amont (salle blanche CNRS/CEA du réseau Renatech) du CEA. La méthode utilisée pour définir les motifs a été la lithographie électronique (lithographie ebeam), car elle permet d'avoir une meilleure résolution par rapport à la lithographie DUV, qui est limitée par la longueur d'onde utilisée (aux alentours de la centaine de nanomètres). En comparaison, avec la lithographie électronique il est possible d'atteindre des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres, voire moins. Elle donne surtout une grande liberté dans la définition de motifs ce qui est très utile au démarrage d'une étude comme ici. A une étape ultérieure du développement, la mise au point de procédés DUV ou par nanoimpression, moins coûteux, sera bien sûr possible.

La figure 87 montre un schéma des étapes technologiques effectuées pour réaliser les motifs sur le masque dur, l'objectif étant de graver des ouvertures à travers le masque dur et débouchant sur la couche de germination pour que la croissance puisse avoir lieu. Les échantillons préparés ont une dimension d'environ 1 cm x 1cm, et la zone nanostructurée pour chaque dimension de motifs analysés fait 1 mm x 1 mm environ. En effet, nous avons sélectionné différentes configurations de pas (pitch) entre les motifs et de dimensions des trous, avec un réseau de type carré dans un premier temps. La figure 88a montre un schéma de l'échantillon avec les zones nanostructurées qui ont été définies à l'aide de la résine positive ZEP 520A. Le fait d'utiliser des formes carrées du motif s'explique par l'optimisation du temps d'insolation qui découle du déplacement du faisceau électronique dans l'équipement de lithographie.

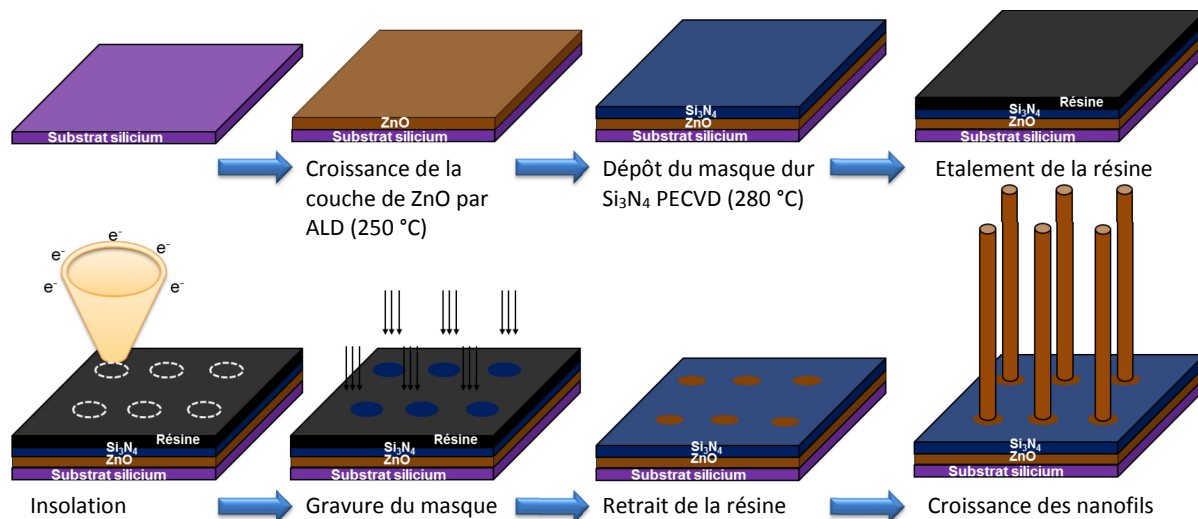


Fig.87 Flux des étapes technologiques pour la réalisation d'un réseau d'ouverture de trous à travers un masque dur débouchant sur la couche de germination en ZnO, afin d'effectuer une croissance localisée de nanofils en ZnO par voie hydrothermale. La méthode décrite ici ne fait intervenir qu'une seule étape de lithographie électronique.

Dans un premier temps, nous avons analysé des motifs avec une valeur du pas est fixé à 1000 nm, alors que les dimensions des motifs varient : 1000 nm, 750 nm, 500 nm, 250 nm et 100 nm de côté (Fig. 88b). La forme arrondie des motifs de petite taille (250 nm et 100 nm) après l'étape de gravure du masque dur s'explique par la participation à l'insolation des électrons rétrodiffusés dans toutes les directions (introduction d'une isotropie spatiale) depuis les couches de Si₃N₄ et de ZnO vers la couche de résine. Les paramètres de croissance utilisés pour les premiers essais ont été les suivants : [C]= 30 mM (concentration équimolaire des précurseurs), T= 90 °C, t=16 h.

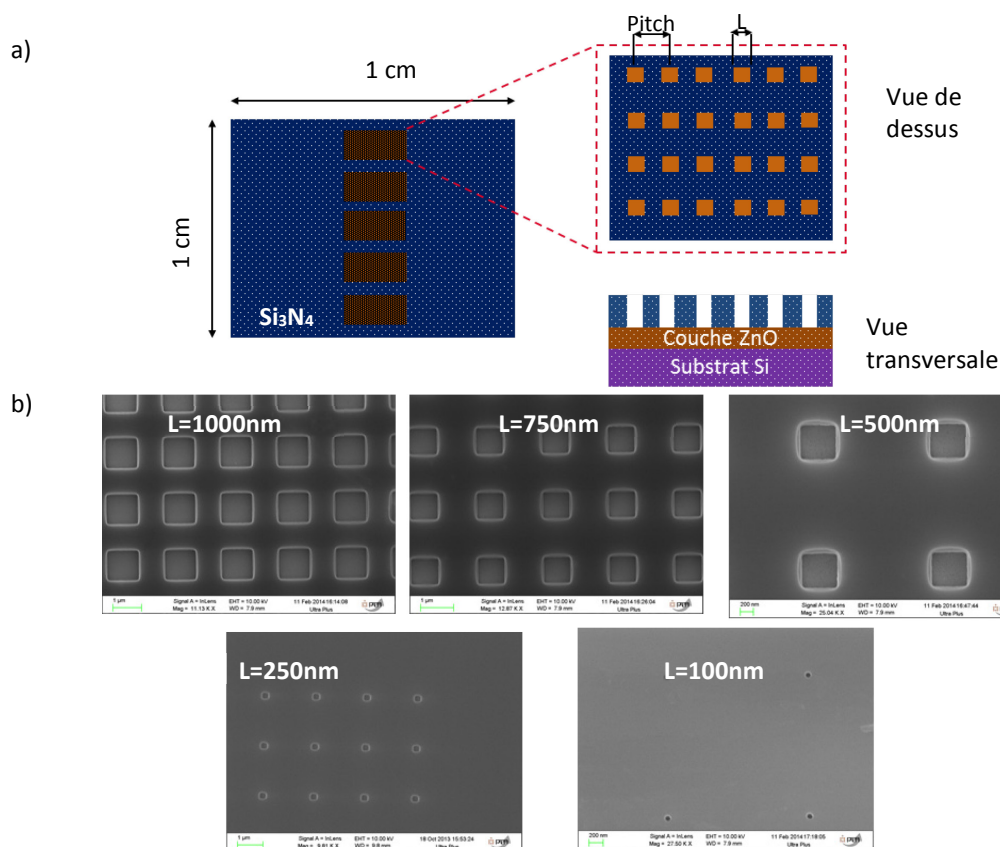


Fig. 88 a) Schéma d'un échantillon type comportant 5 zones nanostructurées composées de motifs pour la croissance localisée. Les 5 zones correspondent à une valeur de pitch de 1000 nm pour 5 tailles de trous différentes : 1000, 750, 500, 250 et 100 nm. b) Images MEB en vue de dessus des motifs pour les 5 tailles de trous (pitch=1000 nm).

La figure 89 montre les premiers résultats de croissance obtenus avec ces différents motifs. Nous avons constaté la formation d'agglomérats de nanofils, qui précipitaient sur le substrat. La croissance a également eu lieu par endroits sur les motifs, donnant lieu à des nanofils de diamètres compris entre 1 et 2 μm , avec des longueurs allant jusqu'à 10 μm , indépendamment de la taille des trous. Cependant, nous n'avons pas observé de nanofils sur la zone avec les motifs de taille 100 nm.

Nous avons pu raccrocher le faible taux de croissance de fils dans les trous à une mauvaise ouverture des trous de Si_3N_4 . En effet, la cinétique de gravure change dans des zones nanostructurées à très faibles taux d'ouverture : plus les zones comportent des motifs petits, et plus le temps de gravure nécessaire pour graver la couche de Si_3N_4 est important. Malgré cela, nous avons pu constater que certaines dimensions de trous permettent la croissance de nanofils isolés et verticaux (Fig. 89b, c et d).

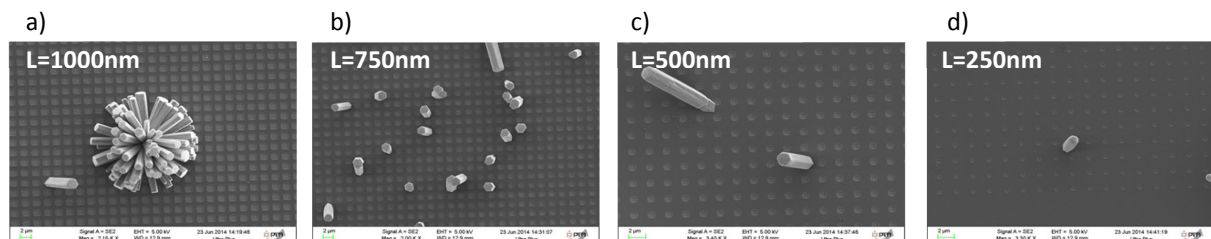


Fig.89 Images MEB en vue de dessus des premiers essais de croissance localisée sur les motifs de taille a) 1000, b) 750, c) 500 et d) 250 nm. Le pas est fixé à 1000 nm. Nous n'avons pas trouvé de nanofils sur les motifs de taille 100 nm. Le manque global de germination de nanofils sur les motifs s'explique par un problème de gravure du masque dur, en particulier aux petites ouvertures.

1.4 Optimisation du procédé de croissance localisée de nanofils de ZnO

Compte tenu du changement induit dans la gravure par la zone nanostructurée, après quelques essais et mesures à l'AFM du fond de gravure, le temps de gravure est passé de 15 s à 23 s. Les résultats après croissance sont montrés sur la figure 90 pour les cinq tailles de motifs.

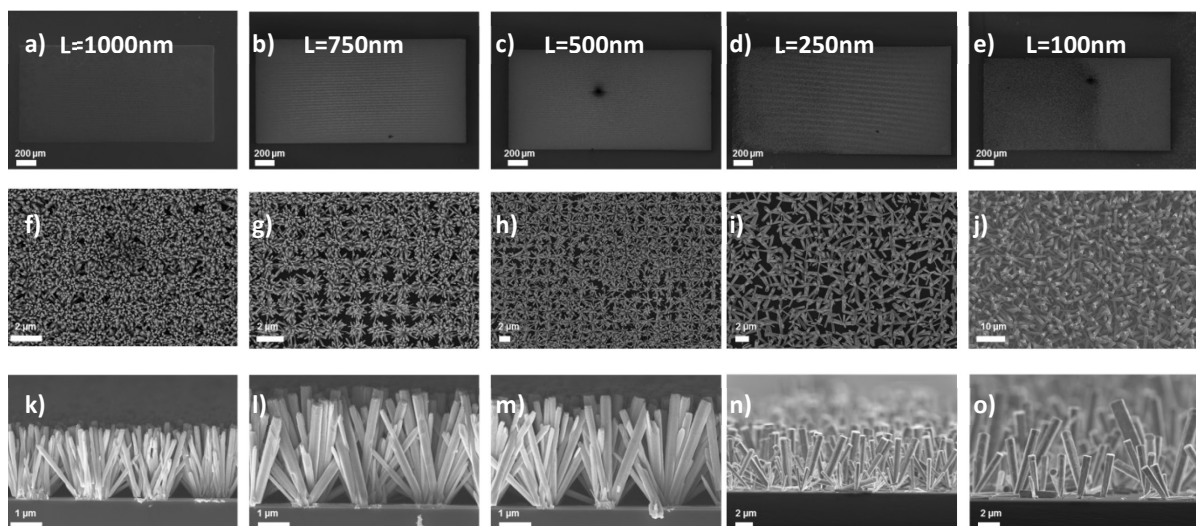


Fig.90 Images MEB d'une croissance localisée de nanofils sur cinq tailles de motifs différents (les conditions de croissance sont inchangées $[C]= 30 \text{ mM}$, $t= 16\text{h}$ et $T=90^\circ\text{C}$). La première ligne montre une vue de dessus sur toute la zone nanostructurée pour les motifs de a) 1000 nm, b) 750 nm, c) 500nm, d) 250 nm et e) 100nm. La deuxième ligne d'images montre un grossissement sur le centre de la zone nanostructurée pour les mêmes motifs f), g), h), i) et j). Finalement une vue en coupe transversale des nanofils est montrée pour chaque type de motif sur k), l), m), n) et o).

La première constatation est que l'on observe sur les figures 90a-e que les nanofils ont bien crû sur les zones nanostructurées et non en dehors. Le reste des images montre les vues de dessus et en section transversale des nanofils. Les dimensions de ces derniers sont bien plus importantes que celles des nanofils obtenus en

pleine plaque (voir chapitre IV), et ont une morphologie en cône inversé, c'est-à-dire, un diamètre plus grand à leur extrémité libre.

Les dimensions, mesurées à partir d'images MEB, sont résumées dans le tableau 19.

Dimension de la fenêtre d'ouverture (nm)	Diamètre moyen des nanofils (nm)	Longueur moyenne des nanofils (nm)
1000	227 ± 88	3756 ± 710
750	323 ± 64	3768 ± 291
500	410 ± 37	3291 ± 812
250	527 ± 177	4211 ± 1405
100	560 ± 135	3450 ± 486

Tableau 19. Dimensions moyennes mesurées par MEB des nanofils synthétisés sur les différentes zones nanostructurées. La mesure du diamètre a été effectuée sur la partie haute du nanofil.

Il a été observé que majoritairement il y a nucléation de plus d'un nanofil par ouverture, et ce pour les cinq types de motifs différents. Les nanofils obtenus sur les motifs de 250 et 100 nm de côté sont plus irréguliers, avec une dispersion importante sur les dimensions. Pour ces derniers, la Fig. 90e suggère que la couche de Si_3N_4 n'a peut-être pas été ouverte partout de manière homogène.

La dispersion en taille des nanofils, ainsi que la présence d'agglomérats de nanofils (à certains endroits de l'échantillon) nous fait penser que le temps de croissance et la concentration en précurseurs chimiques sont trop élevés. Rappelons ici que la croissance est contrôlée par un mécanisme de diffusion de matière (chapitre IV). Le faible taux d'ouverture de la couche de Si_3N_4 , et donc la faible surface de la couche de germination exposée sur l'ensemble de l'échantillon, modifie donc la cinétique de croissance de nanofils, ce qui rend favorable non seulement une augmentation des dimensions des nanofils, mais aussi la présence des agglomérats de nanofils en dehors des zones nanostructurées.

Compte tenu de ces détails, j'ai conduit un deuxième test en réduisant la concentration des précurseurs à 10 mM et le temps de croissance à 5h. Une sélection sur la taille des trous a également été décidée selon le raisonnement suivant : nous avons vu précédemment que les dimensions en diamètre ne vont pas au-delà de 560 nm. Donc pour minimiser le risque de faire croître plus d'un nanofil par trou, la taille du trou doit être inférieure ou égale à 560 nm. Nous nous sommes donc concentrés sur les ouvertures de 500 et 250 nm. Par ailleurs, on cherche également à obtenir un écart entre les fils qui permette d'insérer des lignes métalliques servant d'électrodes, et le cas échéant des pointes de caractérisation. Nous avons donc choisi la taille des motifs et des pas utilisés pour cet essai comme suit (taille, pas) : (500 nm, 5000 nm), (250 nm, 5000 nm), (250 nm, 1000 nm) et (500 nm, 1000 nm).

Les images MEB 91a, d, g et j montrent l'ensemble des 4 régions nanostructurées après croissance. Malgré quelques défauts (en forme de cercle) dus à des poussières à des bulles, la croissance a bien lieu sur ces régions. Un grossissement en vue de dessus des différents motifs permet de mieux visualiser les résultats (Fig. 91e-h). Les bouquets de nanofils sur les motifs sont prédominants pour les motifs de taille 500 nm espacés de 5000 et 1000 nm (Fig. 91e et h), tout comme les motifs de taille 250 nm espacés de 1000 nm (Fig. 91g). En revanche, les motifs de 250 nm espacés de 5000 nm montrent une configuration plutôt favorable, avec moins de nanofils par ouverture par rapport aux autres motifs (Fig. 91f). Les images MEB en coupe transversale confirment ces observations (cf. Fig. 91i-l).

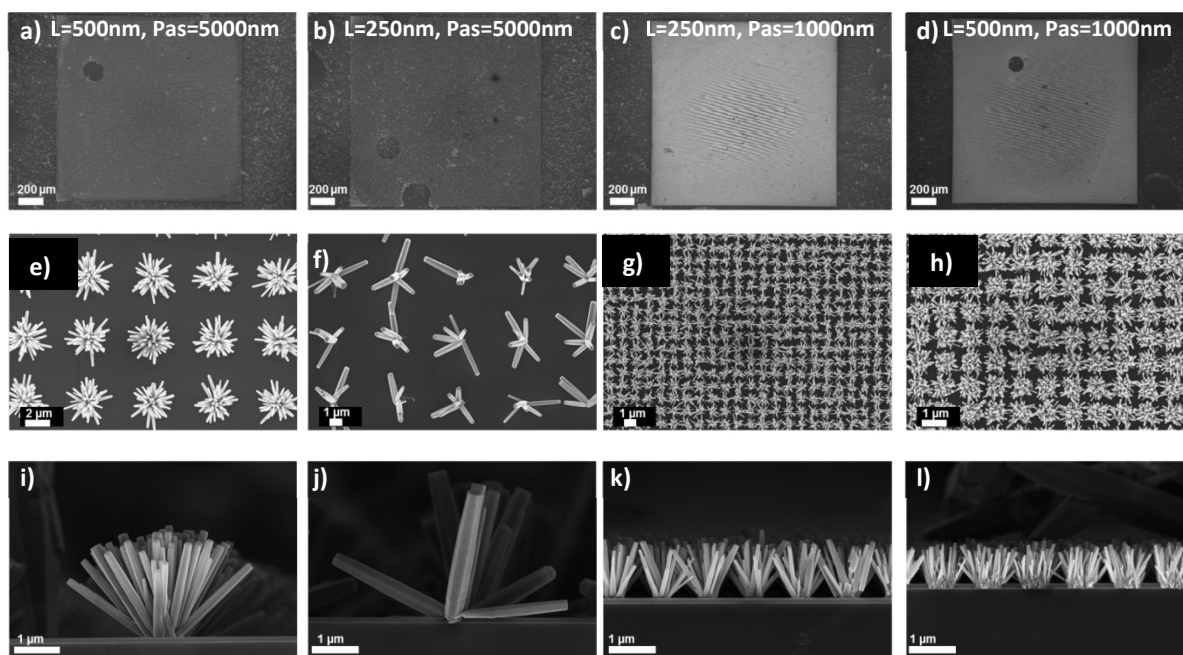


Fig.91 Images MEB de la croissance localisée de nanofils sur quatre types de motifs différents ($[C]=10\text{ mM}$, $t=5\text{ h}$ et $T=90^\circ\text{C}$). La première ligne montre une vue de dessus sur toute la zone nanostructurée après croissance. a) Motifs de côté $L=500\text{ nm}$ et $P=5000\text{ nm}$, b) $L=250\text{ nm}$ et $P=5000\text{ nm}$, c) $L=250\text{ nm}$ et $P=1000\text{ nm}$; d) $L=500\text{ nm}$ et $P=1000\text{ nm}$. La deuxième ligne d'images montre un grossissement sur le centre de la zone nanostructurée pour les mêmes motifs e)-h). Finalement une vue en coupe transversale des nanofils est montrée pour chaque type de motif sur i)- l). Attention, les échelles ne sont pas toutes identiques pour un même type de vue.

Les dimensions des nanofils sont résumées dans le tableau 20.

L (nm) ; Pas (nm)	Diamètre moyen des nanofils (nm)	Longueur moyenne des nanofils (nm)
500 ; 5000	143 ± 20	2130 ± 175
250 ; 5000	301 ± 115	2797 ± 305
250 ; 1000	82 ± 13	1109 ± 91
500 ; 1000	63 ± 13	860 ± 82

Tableau 20. Dimensions moyennes mesurées par MEB des nanofils synthétisés sur les différentes zones nanostructurées.

On constate une amélioration sur la dispersion en longueur des nanofils, ce qui semble indiquer que les conditions de croissance sont bonnes ($[C]=10\text{ mM}$, $t=5\text{ h}$, $T=90^\circ\text{C}$). Cependant, le choix de motifs de taille 500 nm et 250 nm n'était pas optimum. Il semble que la valeur du pitch ait également une grande importance. Pour la 3^{ème} série d'échantillons, j'ai adopté des ouvertures disposées en réseau hexagonal (Fig. 92a), où les plus proches voisins sont équidistants les uns des autres. La taille de l'ouverture a été fixée pour cet essai à 150 nm, et cinq différentes valeurs de pas ont été testées : 2150 nm, 1150 nm, 900 nm, 650 nm et 400 nm, pour avoir des distances entre les motifs de 2000 nm, 1000 nm, 750 nm, 500 nm et 250 nm, respectivement.

Les nanofils les plus intéressants ont crû sur les motifs espacés de 2000 nm, montrés sur les figures 92b, c, d et e. Sur les images MEB en vue de dessus (Fig. 92b et c) il est observé qu'il y a plusieurs endroits où des nanofils isolés ont poussé (entourés en rouge) sur la Fig. 92b. Les images en coupe transversale nous laissent apprécier leur morphologie et leur inclinaison d'une meilleure façon (Fig. 92d et e). Ces résultats ont été observés à plusieurs reprises sur une dizaine d'échantillons.

Les résultats sur les motifs espacés de distances moins importantes ont conduit à la germination de bouquets de nanofils, et en conséquence ne sont pas présentés ici car pas d'utilité pour notre application.

Les dimensions moyennes de tous les nanofils sont données dans le tableau 21.

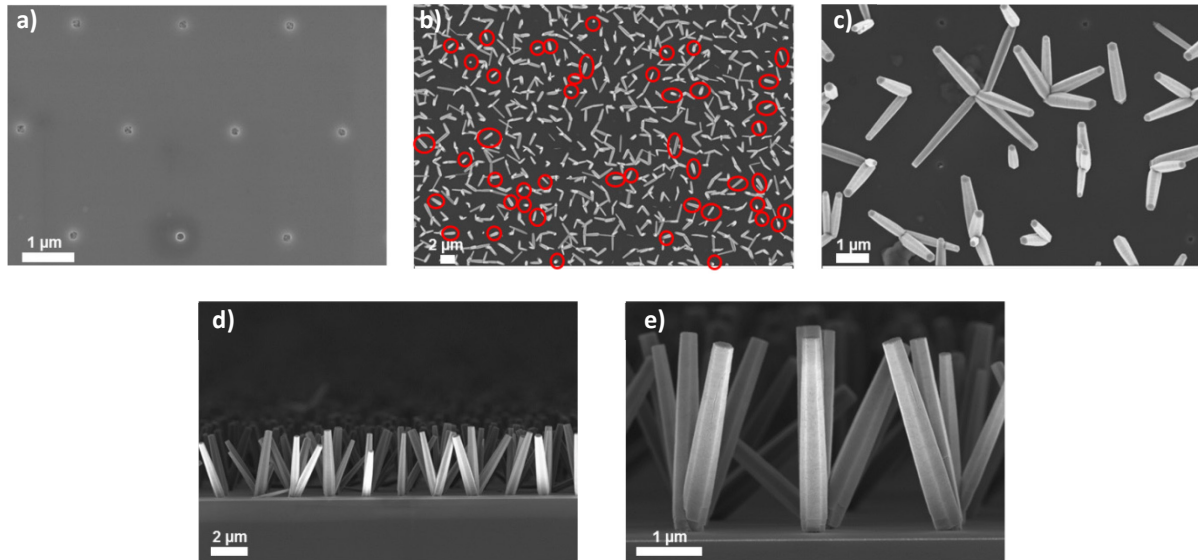


Fig.92 Images MEB des nanofils obtenus sur des motifs disposés en réseau hexagonal, dont la dimension est de 150 nm avec un espacement de 2000 nm. Vues de dessus de : a) motifs en réseau hexagonal après l'étape de gravure du Si_3N_4 mais avant croissance; b) et c) nanofils obtenus sur ces motifs, montrant qu'il y a une probabilité bien plus importante que précédemment de trouver des nanofils isolés par ouverture (cercles rouges). d) et e) montrent à une vue en coupe transversale des nanofils.

Pas (nm)	Diamètre moyen des nanofils (nm)	Longueur moyenne des nanofils (nm)
2150	258 ± 48	2946 ± 223
1150	176 ± 34	2562 ± 174
900	130 ± 24	1961 ± 180
650	98 ± 18	1620 ± 182
400	90 ± 18	1381 ± 310

Tableau 21. Récapitulatif des dimensions des nanofils crus dans un réseau hexagonal de trous séparés de différents pas. La taille de l'ouverture des trous est fixée à 150 nm.

Pour conclure ces essais de croissance, nous avons appliqué ce procédé optimisé à une couche de germination de meilleure qualité, à savoir GZO sur Si(111) (voir chapitre IV). La distribution des trous sur la surface est la même que dans la figure 92.

Juste après l'étape de gravure du masque Si_3N_4 , les grains de la couche de GZO sont très visibles (Fig. 93a). Après croissance, bien que certains nanofils poussent encore en bouquets par endroits (au plus 5 par ouverture), on trouve un nombre significatif de nanofils isolés. La figure 93b montre une vue de dessus sur les motifs espacés de 750 nm, et où il est possible de voir ces 2 configurations. La figure 93c montre une vue en coupe transversale pour les nanofils sur les motifs espacés de 1000 nm, et finalement, le meilleur résultat a été obtenu sur les motifs espacés de 2000 nm (cf. Fig. 93d).

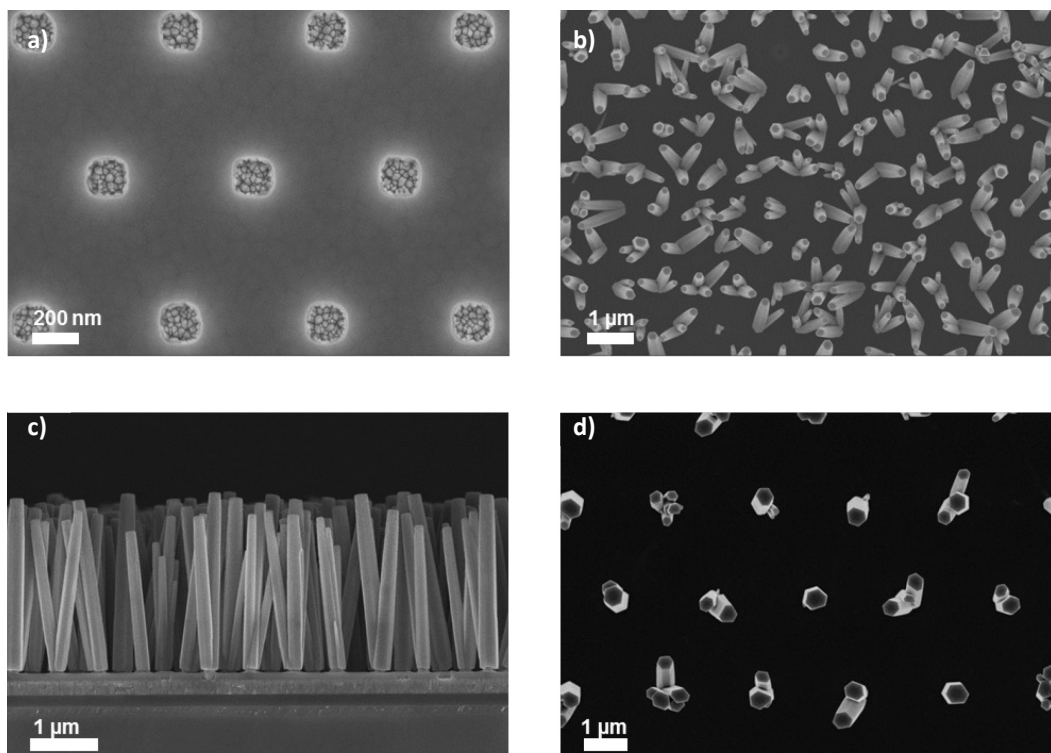


Fig.93 Images MEB : a) en vue de dessus des sites de germination après la gravure du masque dur mais avant croissance. Les grains de la couche de GZO sont très clairement visibles dans la couche inférieure. b) Image en vue de dessus des nanofils obtenus sur les motifs espacés de 750 nm. Un mélange de nanofils isolés ou de bouquets de nanofils est observé. c) Image en coupe transversale des nanofils obtenus sur les motifs espacés de 1000 nm, avec une longueur de l'ordre de 2200 nm et un diamètre de 140 nm. d) Vue de dessus des nanofils sur des motifs espacés de 2000 nm, montrant plusieurs nanofils isolés avec une longueur et diamètre moyen de 2393 nm et 372 nm, respectivement.

On constate que les nanofils obtenus sur les motifs espacés de 2000 nm possèdent trois caractéristiques qui s'avèrent intéressantes pour notre application : (i) ils sont souvent isolés, (ii) ils ont une bonne verticalité et (iii) les motifs sont espacés entre eux de 2000 nm, laissant un espacement entre les nanofils de plus de 1000 nm, ce qui serait suffisant pour pouvoir y placer des lignes métalliques. Les dimensions des nanofils sont également intéressantes : ils ont une longueur et un diamètre moyens de 2393 ± 104 nm et de 372 ± 59 , respectivement.

Suite aux différents essais menés avec ces types de motifs, et compte tenu de la reproductibilité des résultats (environ 20 échantillons), j'ai décidé d'utiliser des motifs de 150 nm de côté avec un espacement de 2000 nm pour fabriquer le dispositif final.

Le détail de la fabrication dudit dispositif est décrit dans ce qui suit.

2. Conception et réalisation des pixels interconnectés

Dans le paragraphe précédent, nous avons levé les verrous de la croissance localisée et montré que le procédé développé au chapitre IV pourrait être adapté à la croissance de nanofils de ZnO verticaux et de dimensions contrôlées dans des trous de 150 nm de côté, espacés de 2000 nm, distribués hexagonalement, par le biais d'un masque dur en Si_3N_4 . Tout en préservant la compatibilité avec la croissance de nanofils, il nous faut maintenant déterminer une configuration d'électrodes qui nous permettrait d'exploiter l'effet piézoélectrique au voisinage de la base d'un nanofil individuel. On obtiendrait alors une matrice de nanofils interconnectés. Pour cette étude préliminaire, on n'est pas dans les conditions d'une intégration 3D qui a l'avantage de donner accès à une connexion verticale vers le circuit CMOS. Ici, on est contraint de réaliser une intégration planaire pour certains côtés plus compliquée.

La figure 94a représente un schéma en vue de dessus de la configuration que pourrait adopter le dispositif que l'on souhaite fabriquer, avec en bleu le masque dur, en orange les nanofils et en jaune les électrodes. Dans cette configuration tous les nanofils présents sur la surface sont connectés et adressés à l'aide de lignes et de plots métalliques. Or le nombre de nanofils reliés par les lignes métalliques doit être compatible avec (i) le nombre de pads présents en périphérie de la puce, et (ii) avec l'espacement disponible entre les nanofils pour placer les lignes métalliques. On comprend bien alors que la densité de nanofils et la taille de la zone active vont avoir un impact sur la densité de lignes métalliques les reliant. Dès lors, on constate qu'en essayant de connecter tous les nanofils de la matrice, on se limite énormément en taille de la matrice active, tandis que la complexité technologique devient critique. D'un autre côté, d'un point de vue de la densité de motifs (trous de germination à travers le masque dur), une réduction de la quantité de motifs peut induire des effets non négligeables. Par exemple le fait de n'avoir que quelques dizaines de motifs sur la zone active peut affecter la cinétique de la gravure du masque dur, ou avoir des conséquences sur l'homogénéité de la croissance des nanofils sur ces motifs comme nous l'avons constaté précédemment. De ce fait, la figure 94b représente une configuration plus réaliste avec seulement quelques nanofils reliés à des lignes métalliques dans la zone active. Il est clair qu'avec un nombre plus réduit de nanofils adressés, l'emplacement des plots sera plus facile à mettre en œuvre. En revanche, la probabilité d'obtenir des nanofils isolés aux endroits reliés par les électrodes doit être optimisée par le biais du procédé de croissance, afin d'avoir le plus possible de points de mesure sur la matrice.

Par ailleurs, il faut souligner que les instruments utilisés pour effectuer des mesures, i.e. des pointes instrumentées, ont des extrémités mesurant entre 20 et 50 μm de diamètre. Donc, de façon à assurer l'utilisation de ces instruments, il faut réaliser des plots d'une taille adaptée (de l'ordre de 50 μm). Le positionnement de ces plots va affecter également la quantité de nanofils pouvant être adressés.

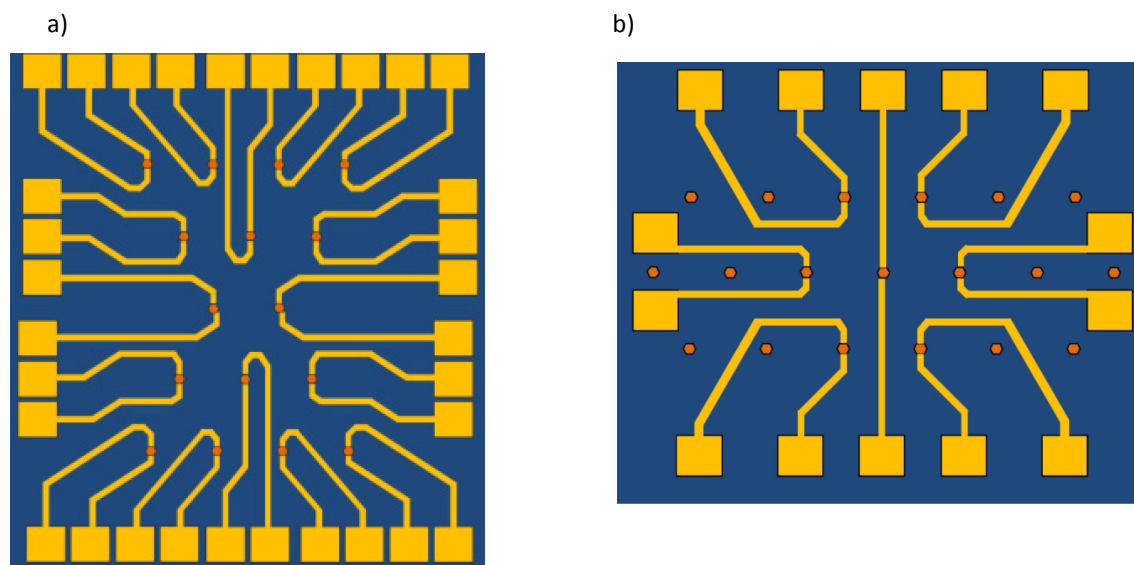


Fig.94 Schémas en vue de dessus d'un dispositif comportant un niveau de lignes et plots métalliques : a) dispositif idéal où tous les nanofils présents sur la zone active sont reliés à des lignes métalliques. b) Cas où seulement quelques nanofils sont connectés à des lignes métalliques. Les nanofils (ou du moins leur emplacement) sont représentés par des points en orange, la couche bleue correspond au masque dur en Si_3N_4 et en jaune sont représentées les lignes et pads métalliques. Attention, les schémas ne sont pas à l'échelle.

Pour arriver à une configuration compatible avec les aspects mentionnés ci-dessus, en collaboration avec l'équipe technique de la plateforme technologique amont (PTA), nous avons décidé de faire appel à des procédés hybrides de lithographie, c'est-à-dire combinant deux ou plusieurs étapes de lithographie électronique (ebeam) et UV. La première est essentiellement utilisée pour la définition des ouvertures sur le masque dur et pour le commencement des lignes qui vont connecter quelques nanofils dans la région active, alors que la deuxième est utilisée pour la définition d'un deuxième niveau de lignes et de pads métalliques, qui

eux ont des dimensions bien plus importantes et sont compatibles avec des instruments de mesure, notamment au niveau des plots dont la taille visée est de 50 μm de côté.

L'enchaînement des étapes à effectuer pour la réalisation des dispositifs est le suivant :

No.	Nom	Commentaire
1	Lithographie ebeam 1.	Définition des marques d'alignement pour les étapes de lithographie ebeam et de lithographie UV qui suivront.
2	Dépôt de métal Ti (10nm)/Au (50nm) par évaporation et lift-off.	Marques d'alignement générales.
3	Lithographie ebeam 2 (reprise d'alignement nécessaire).	Définition des motifs pour la croissance de nanofils.
4	Gravure 1 ICP-RIE	Gravure sèche partielle du masque dur Si_3N_4 .
5	Contrôle MEB	Mesure des diamètres des motifs.
6	Lithographie ebeam 3 (reprise d'alignement nécessaire).	Dessin du premier niveau de lignes et plots en tenant compte des mesures des motifs.
7	Dépôt de métal Ti (10nm)/Au (50nm) par évaporation et lift-off.	Niveau 1 de lignes et plots métalliques.
8	Contrôle MEB	
9	Lithographie UV (reprise d'alignement nécessaire)	Dessin du deuxième niveau de lignes et plots.
10	Dépôt de métal Ti (10nm)/Au (50nm) par évaporation et lift-off.	Niveau 2 de lignes et plots métalliques.
11	Gravure 2 ICP-RIE	Gravure sèche partielle du masque dur Si_3N_4 pour déboucher « en douceur » sur la couche de germination de ZnO.
12	Contrôle MEB	Contrôle des ouvertures.
13	Croissance des nanofils en ZnO	

Pour des questions liées au couchage de la résine utilisée pour l'étape d'ebeam, il convient de commencer avec ces étapes, plutôt qu'avec la lithographie UV. En effet, l'épaisseur de résine pour l'étape ebeam (résine positive ZEP 520A) est de l'ordre de 350 nm, alors que pour l'étape de lithographie UV (résine négative SU-8) cette épaisseur est de 7 μm . La résine ebeam ne pourrait pas être déposée uniformément sur une surface préservant de forts rapports de forme.

La raison principale qui m'a poussé à faire la gravure du Si_3N_4 en 2 étapes était d'éviter que la couche de ZnO ne voie d'autres solvants ou produits chimiques utilisés lors des différentes étapes précédant la croissance des nanofils. En effet, l'impact d'une modification chimique de la couche de germination peut être majeur, comme nous laissent penser les tests réalisés au chapitre IV.

Dans la sous-section suivante je récapitule les choix qui ont été faits concernant les motifs à réaliser à chaque étape de lithographie, en tenant compte de tous les aspects abordés jusqu'ici.

2.1 Conception des masques

En me servant du logiciel klayout, j'ai réalisé le dessin des différents motifs correspondant aux différents niveaux de lithographie (ebeam et UV). Il a été convenu que pour chaque échantillon type, de dimensions 1cm x 1cm, on repartirait sur la surface 9 dispositifs identiques. Dans chaque dispositif on va trouver une zone active comportant un total de 431 motifs destinés à recevoir la germination des nanofils, et repartis sur une surface de 43,15 μm x 43,15 μm .

Parmi ces 431 motifs, seul 10 vont être reliés par un premier niveau de lignes métalliques, qui par la suite va être repris par un deuxième niveau de lignes et plots métalliques.

La figure 95a montre le dessin des marques d'alignement qui vont être définies par la première étape de lithographie ebeam. Deux différents types de marques d'alignement sont présents, correspondant aux deux types de lithographies utilisés (ebeam et UV).

Les premières correspondent à un ensemble de 16 croix (4 motifs de 4 croix chacun) au centre desquelles sera placée la zone des motifs servant pour la croissance localisée des nanofils.

Les deuxièmes servent à positionner le masque qui servira pour l'étape de lithographie UV. Finalement les neuf croix (les plus grandes) sont les marques de repère global, permettant de repérer chaque dispositif.

La figure 95b correspond aux motifs à utiliser pour la croissance localisée des nanofils lors de la deuxième étape de lithographie ebeam avec alignement. Le grossissement de l'image permet de visualiser les 431 trous disposés en réseau hexagonal, avec un espacement entre les plus proches voisins de 2000 nm.

La figure 95c montre les motifs à utiliser pour la troisième étape de lithographie ebeam avec alignement servant à définir le premier niveau de lignes et plots métalliques. Les lignes ont une largeur de 250 nm, et se terminent par un plot un peu large de $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, espacé de son voisin de $5\text{ }\mu\text{m}$, et servant de zone de recouvrement avec le second niveau de lignes. Il y a un total de 20 plots, dans le but de connecter individuellement 10 des trous de la matrice. Le dernier grossissement sur cette image (cadre jaune) montre l'endroit où deux des lignes rencontrent un trou où un nanofil croîtra. L'écart entre les extrémités de ces deux lignes est de 150 nm. Sur le dessin, les motifs pour effectuer la croissance ont une dimension nominale de 100 nm x 100 nm, mais grâce à l'étape d'insolation de la lithographie ebeam, leur taille est contrôlée et atteindra 150 nm x 150 nm.

La longueur de la ligne reliant le fil au circuit extérieur est importante car les pertes éventuelles de signal le long de la ligne doivent être minimisées et connues. La longueur minimale est déterminée par la complexité du schéma du dispositif, mais on peut au moins s'assurer que les longueurs de deux lignes convergeant vers un même motif de croissance soient les mêmes, de manière à éviter d'avoir des impédances différentes de part et d'autre du fil qui pourraient complexifier la mesure électrique. De même, pour éviter les effets capacitifs parasites entre lignes voisines, on a veillé à conserver une distance minimum de 360 nm entre deux lignes voisines, ou une ligne et un nanofil voisin (la largeur des lignes métalliques dans la zone active est de 250 nm).

Enfin, la figure 95d montre les motifs du dernier niveau de masque, à utiliser lors de l'étape de lithographie UV. Ils correspondent en fait au deuxième niveau de lignes et plots métalliques. La largeur des lignes est ici de $5\text{ }\mu\text{m}$ pour assurer une bonne reprise avec les plots du niveau 1 de métal. Les plots de ce deuxième niveau font $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ et sont espacés entre eux de $50\text{ }\mu\text{m}$. Le deuxième grossissement montre le chevauchement entre les pads du niveau 1 et les lignes du niveau 2, qui a été fixé ici à $2,5\text{ }\mu\text{m}$, de façon à avoir un peu de marge sur l'alignement lors de cette étape de lithographie UV. En bas à gauche, un grossissement montre les marques d'alignement à utiliser lors de cette étape (en rouge) et leur positionnement par rapport à celles ayant été définies lors de la première étape de lithographie ebeam.

Seul le dessin de l'étape de lithographie UV a fait objet d'une commande pour fabriquer le masque en chrome. Le reste des étapes de lithographie ebeam sont programmées par le biais de séquences informatiques. A noter qu'une fois validé un procédé avec des paramètres fixes pour la lithographie ebeam, il serait plus rapide et moins coûteux de travailler avec une technique comme la lithographie par nano-imprint (nanomoulage). Ceci est à prendre en considération pour des futurs développements.

Dans la section suivant je vais décrire l'enchaînement des étapes technologiques ayant mené à la fabrication du dispositif.

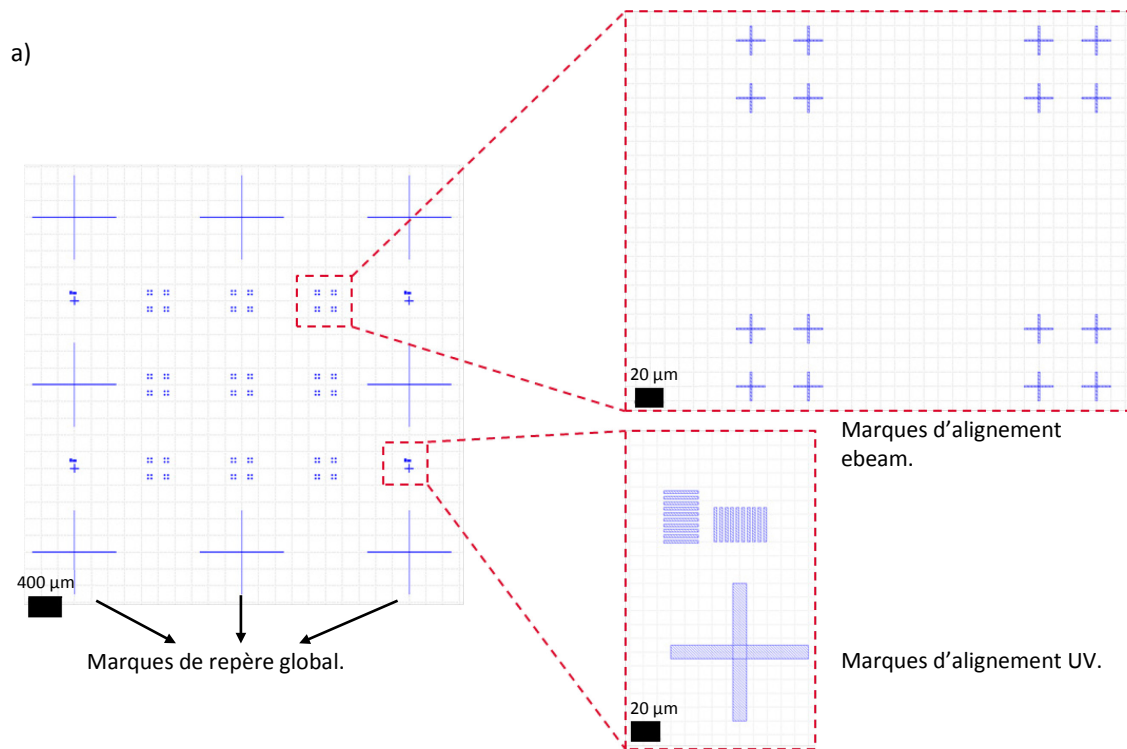


Fig.95 a) Marques d'alignement (lithographie ebeam 1). Les quatre croix serviront à effectuer l'alignement pour la deuxième étape de lithographie ebeam, tandis que les 4 motifs complexes en bordure de zone serviront pour l'étape de lithographie UV avec alignement. Les motifs à quatre croix correspondent aux neuf dispositifs réalisés sur un même échantillon. Les croix les plus grandes sont des marques de repère global.

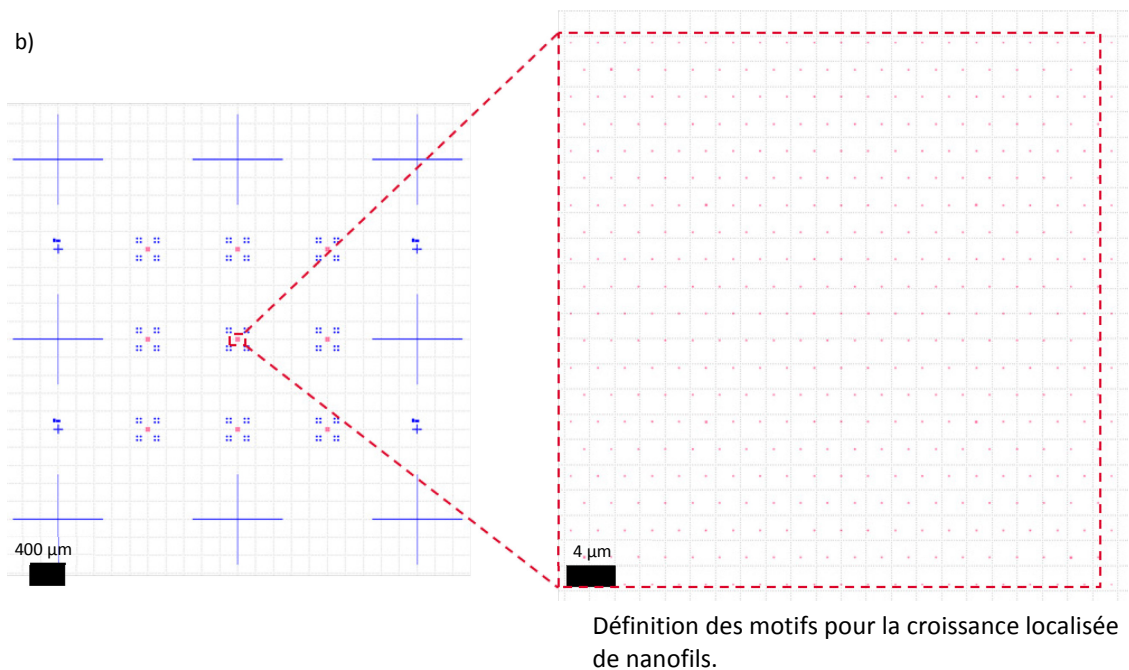


Fig. 95 b) Définition des emplacements de trous pour la croissance des nanofils (lithographie ebeam 2). Ces motifs ont une taille de 100 nm de côté: en jouant sur le temps d'exposition il est possible de moduler cette taille jusqu'à obtenir les 150 nm souhaités.

c) Premier niveau de lignes et plots métalliques.

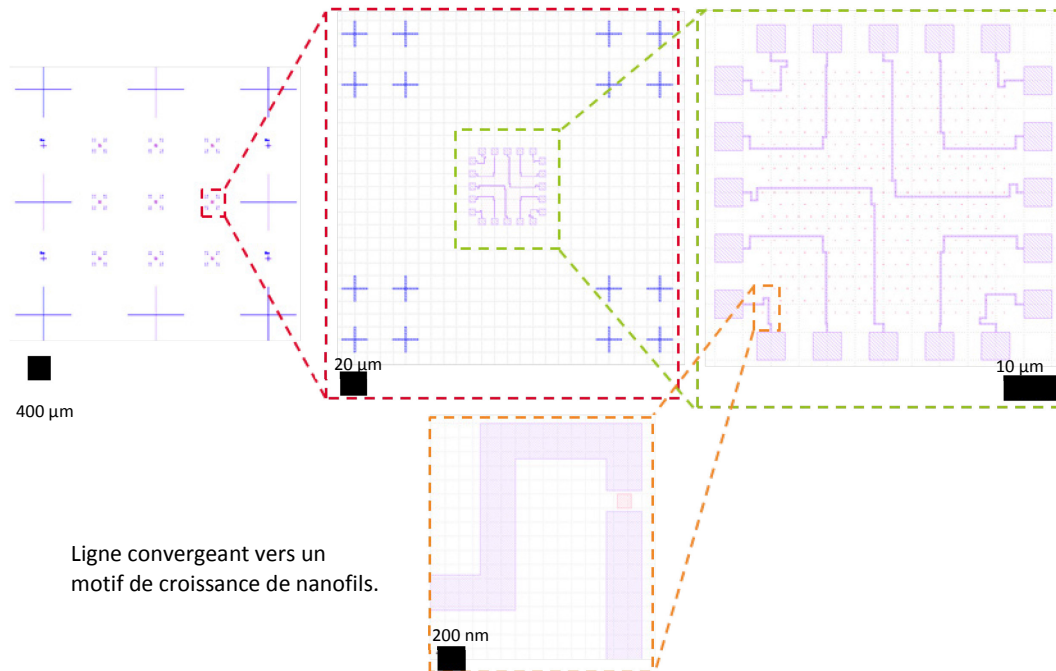


Fig. 95 c) Définition du premier niveau de lignes et plots métalliques (lithographie ebeam 3). Seul 10 motifs sont reliés par des lignes métalliques. La largeur des lignes est de 250 nm, et les dimensions des plots sont de 5 μm x 5 μm .

d) Deuxième niveau de lignes et plots métalliques.

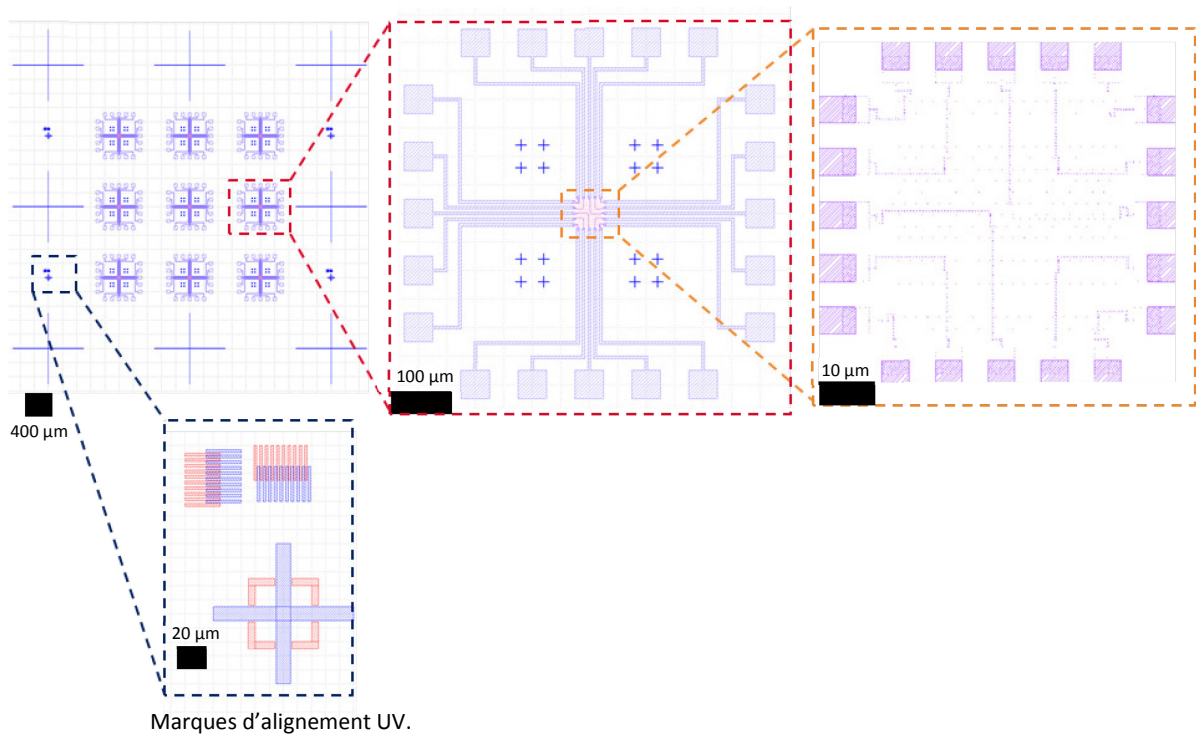
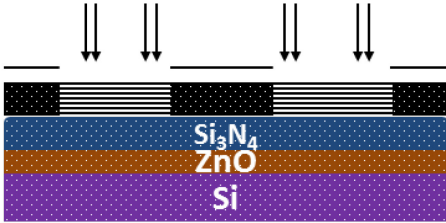
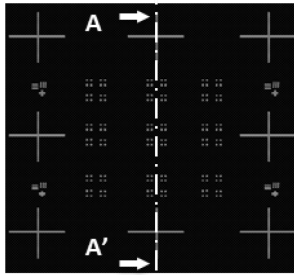

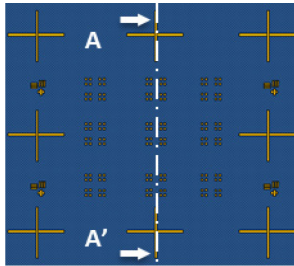
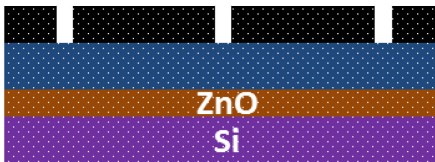
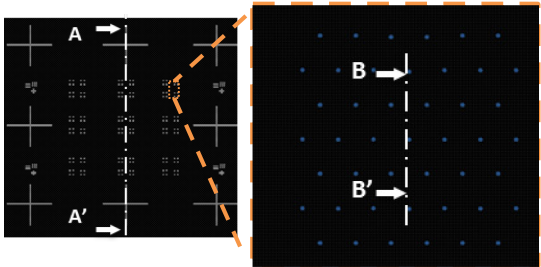

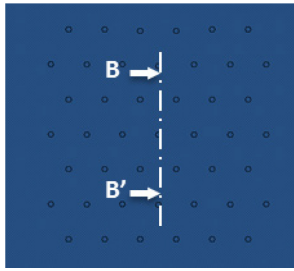

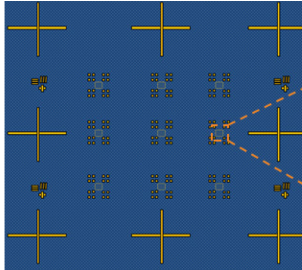
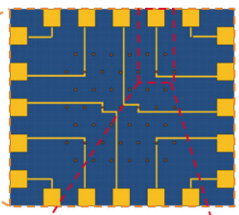
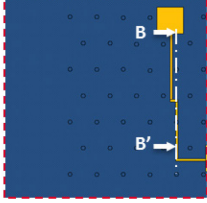
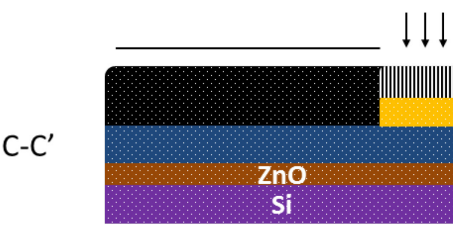
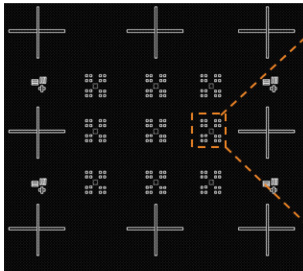
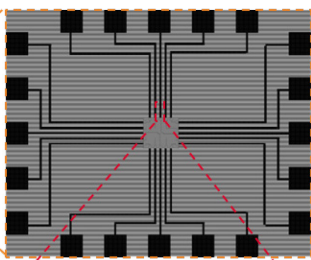
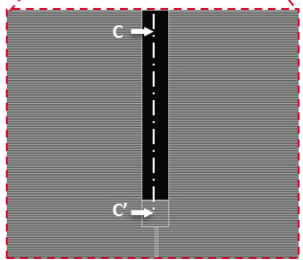


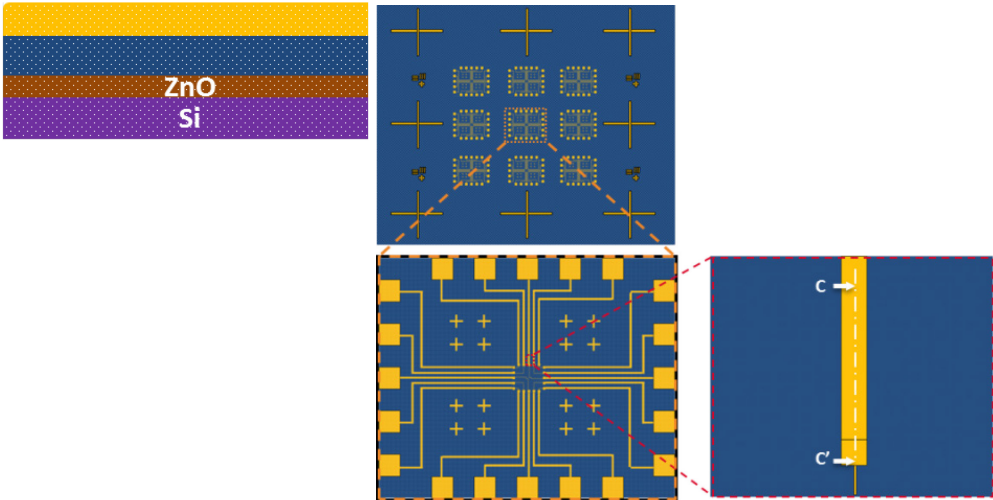
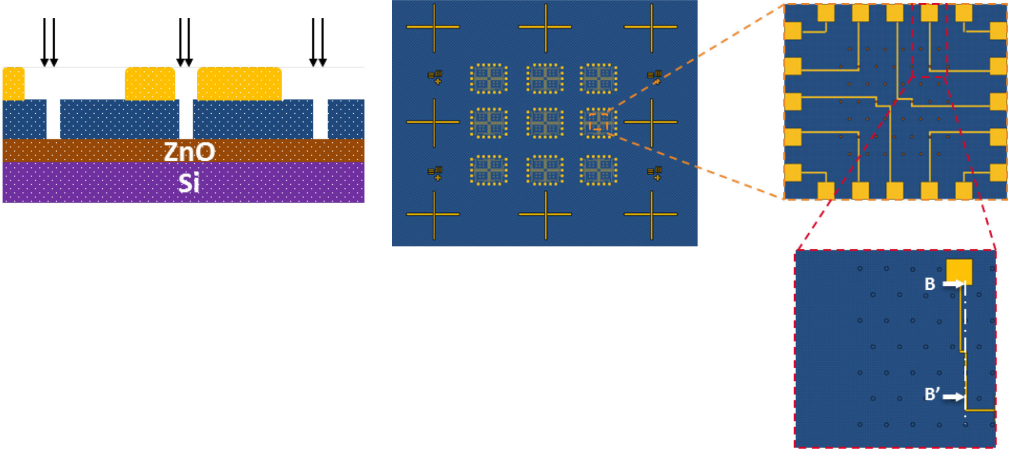
Fig.95 d) Deuxième niveau de lignes et plots métalliques (lithographie UV). La largeur des lignes est de 5 μm , la taille des pads est de 50 μm x 50 μm . Le chevauchement entre les lignes du niveau 2 et les plots du niveau 1 est de 2,5 μm . Les marques d'alignement en rouge dans l'insert servent pour l'alignement de cette étape avec les étapes précédentes.

2.2 Etapes technologiques pour la fabrication du dispositif

Dans cette section je détaille le flux technologique de la fabrication du dispositif, et montre quelques schémas en coupe transversale et en vue de dessus des étapes les plus critiques. Certaines étapes sont en plus illustrées par des images MEB (points de contrôle).

No.	Nom
1	Dépôt de la couche de germination de ZnO dopée au gallium (GZO, épaisseur 200 nm) par voie MOCVD à 450 °C.
2	Dépôt du masque dur Si_3N_4 (épaisseur 100nm) à 280 °C par PECVD.
3	Couchage de la résine pour la 1 ^{ère} étape de lithographie ebeam ZEP520A (épaisseur 350nm).
4	Insolation lithographie ebeam – Définition des marques d’alignement et repères globaux. <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>A-A'</p>  </div> <div style="text-align: center;">  <p>Vue globale de l'échantillon</p> </div> </div>
5	Développement de la résine insolée.
6	Dépôt par évaporation de Ti (épaisseur 10nm) / Au (épaisseur 50nm) en dehors des zones actives des dispositifs.
7	Lift-off dans du solvant AR30070 à 50 °C <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>A-A'</p>  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>
8	Couchage de la résine pour la 2 ^{ème} étape de lithographie ebeam ZEP520A (épaisseur 350 nm).
9	Insolation lithographie ebeam – Définition des motifs pour la croissance localisée des nanofils.
10	Développement de la résine insolée. <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>B-B'</p>  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>
11	1 ^{ère} étape de gravure ICP-RIE du masque dur – Définition des fenêtres de croissance sur le masque dur sans déboucher sur la couche de germination GZO, dans le but d’éviter tout endommagement lors des étapes à venir.

12	<p>Développement dans du AR30070 à 50 °C pour enlever la résine.</p> <div>   </div>
13	Couchage de la résine pour la 3 ^{ème} étape de lithographie ebeam ZEP520A (épaisseur 350 nm).
14	Insolation lithographie ebeam – Définition des lignes et plats du niveau 1. Etape critique car alignement des lignes avec les fenêtres de germination des nanofils.
15	Développement de la résine insolée.
16	Dépôt par évaporation de Ti (épaisseur 10nm) / Au (épaisseur 50nm) du premier niveau métallique de lignes et pads dans les zones actives des dispositifs.
17	<p>Lift-off dans du solvant AR30070 à 50 °C.</p> <div>     </div>
18	Couchage de la résine pour l'étape de lithographie UV avec résine négative SU-8 (épaisseur 7 µm).
19	<p>Insolation lithographie UV – Définition des lignes et plots métalliques du niveau 2. Etape critique car alignement des lignes du niveau 2 sur les pads du niveau 1.</p> <div>     </div>
20	Développement de la résine insolée.
21	Dépôt par évaporation de Ti (épaisseur 10nm) / Au (épaisseur 50nm) du deuxième niveau métallique.

22	<p>Lift-off dans du solvant AR30070 à 50 °C.</p> <p>C-C'</p> 
23	<p>2ème étape de gravure ICP-RIE– Fin de gravure des motifs de croissance avec ouverture sur la couche de germination GZO.</p> <p>B-B'</p> 

La figure 96 nous montre l'image MEB obtenue après l'une des étapes les plus critiques, à savoir la définition des trous de croissance sans ouverture sur la couche de ZnO (étape 12, Fig. 96a).

La deuxième étape critique correspond à l'alignement pour insoler les zones qui deviendront les lignes adjacentes au trou, qui se passe plutôt bien (étape 17, Fig. 96b et c). L'écart entre les deux lignes est bien de l'ordre de 150 nm (mesure après le dépôt de métal), et le diamètre de l'ouverture du motif pour la croissance est légèrement plus petit.

La troisième étape critique se présente lors de l'utilisation du masque UV pour la définition du niveau 2 des lignes et plots (étape 22, Fig. 96d-f). Comme observé sur la figure 96f, il peut arriver qu'il existe un léger décalage au niveau de la reprise avec les pads du niveau 1. Ce décalage a été pris en compte lorsqu'on a défini le chevauchement des 2 niveaux à 2,5 µm, ce qui devrait permettre d'assurer la reprise de contact dans la plupart des cas. Finalement, la figure 96g montre l'ouverture sur la couche de germination des trous (étape 23).

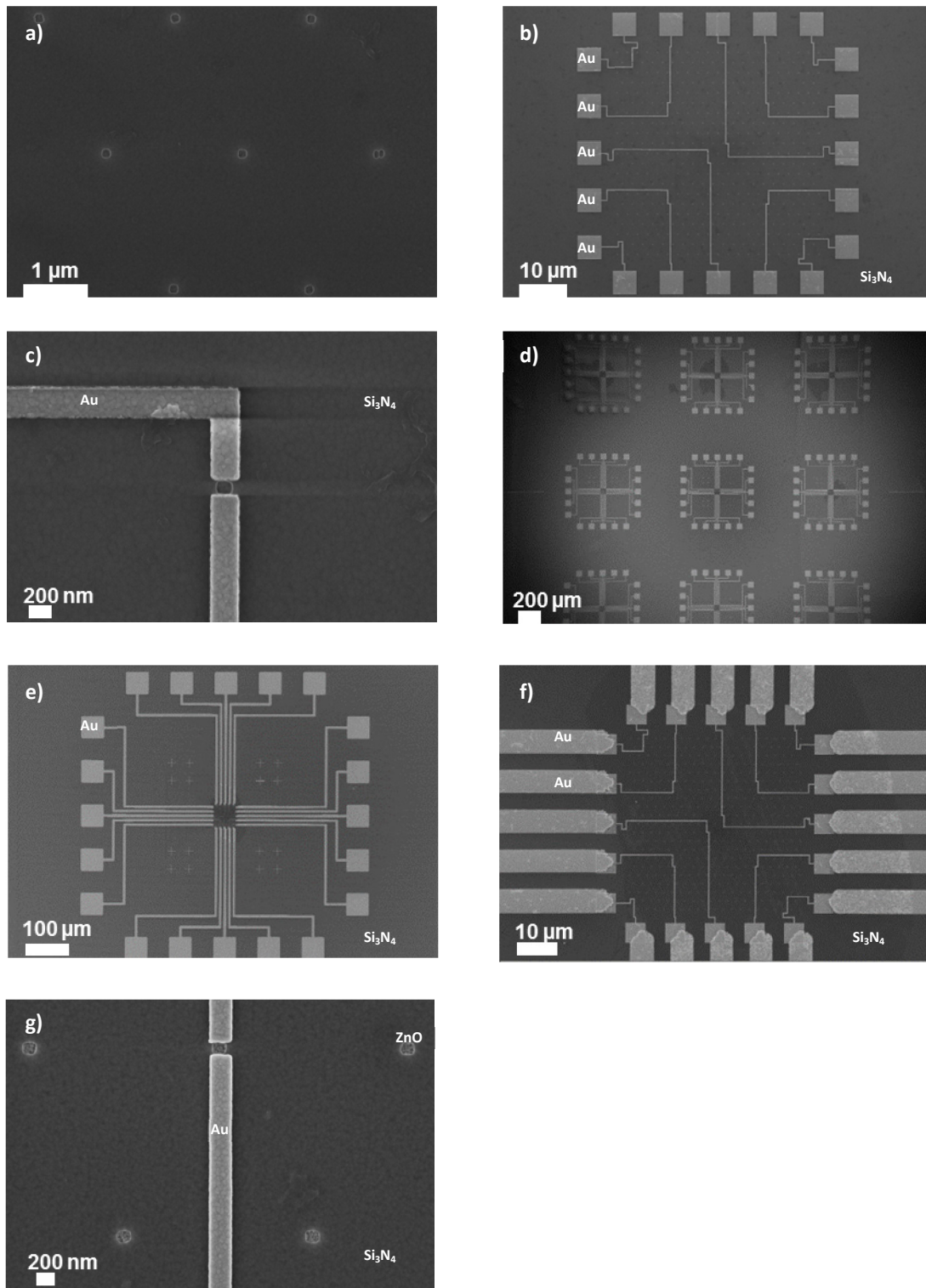


Fig.96 Images MEB en vue de dessus correspondant aux contrôles effectués lors de la fabrication du dispositif. a) Images après la première gravure de la couche Si_3N_4 , servant à définir les motifs des trous pour la croissance des nanofils. b) et c) définition du premier niveau de lignes métalliques, adjacentes aux trous, et des plots métalliques servant à effectuer la reprise avec le deuxième niveau de lignes métalliques. Les images suivantes correspondent à la définition du deuxième niveau de lignes et plots métalliques : d) ensemble de 9 dispositifs présents sur une même puce, e) grossissement sur un seul dispositif, et f) grossissement au niveau de la reprise entre le niveau 2 et le niveau 1 des lignes métalliques, montrant un léger décalage. g) Images après l'ouverture des motifs de croissance sur la couche de germination en GZO.

2.3 Croissance des nanofils

La dernière étape après la fabrication des dispositifs est la croissance de nanofils. Compte tenu des sites de nucléation qui sont peu nombreux par rapport aux essais de croissance localisée (cf. sous-section 1.4 de ce chapitre), le temps de croissance a été réduit. Les caractéristiques de la croissance sont les suivantes : concentration équimolaire en nitrate de zinc et HMTA $[C] = 10 \text{ mM}$, $T = 90 \text{ °C}$ et $t = 3,5 \text{ h}$.

La figure 97 montre des exemples de dispositifs après l'étape de croissance de nanofils. Ces 2 dispositifs se trouvent sur le même échantillon. Une vue générale d'un dispositif (Fig. 97a) nous permet de nous rendre compte de la façon dont la croissance s'est passée. On observe notamment la présence d'agglomérats sur l'échantillon. Ce dépôt d'agglomérats est en fait favorisé par le faible nombre de sites de nucléation sur la surface de l'échantillon. Il a été vérifié qu'aucun de ces agglomérats n'était en position de court-circuiter les lignes du niveau 2 de métal. La figure 97b (avec un angle d'inclinaison de 20°) permet de voir l'ensemble de nanofils qui sont obtenus sur la zone active. On observe comme précédemment un mélange de fils isolés et de petits bouquets (quelques fils). Sur les 10 sites de germination à côté desquels on a placé des lignes, un a été le lieu d'une croissance de nanofils isolé, deux n'ont pas vu de croissance du tout et sept autres ont donné naissance à plusieurs nanofils sur le même site. Les figures 97c et d montrent le nanofil isolé avec les deux lignes servant d'électrodes avec un angle d'inclinaison de 20° et en vue de dessus, respectivement. A noter que les fils des sites adjacents ne coupent à aucun endroit les lignes métalliques connectant le nanofil isolé. Les figures 97e et 96f montrent deux autres nanofils isolés et connectés par des lignes sur un autre dispositif du même échantillon.

Au total, sur les premiers dispositifs, nous avons un taux de réussite de 13,3 %. Ce taux de réussite représente la quantité de nanofils isolés obtenus sur les trous reliés par deux électrodes sur la quantité totale de trous reliés par les électrodes. Ce taux de réussite est suffisant pour envisager des caractérisations et faire la preuve de concept de notre dispositif. Il est probable que ce taux puisse être amélioré.

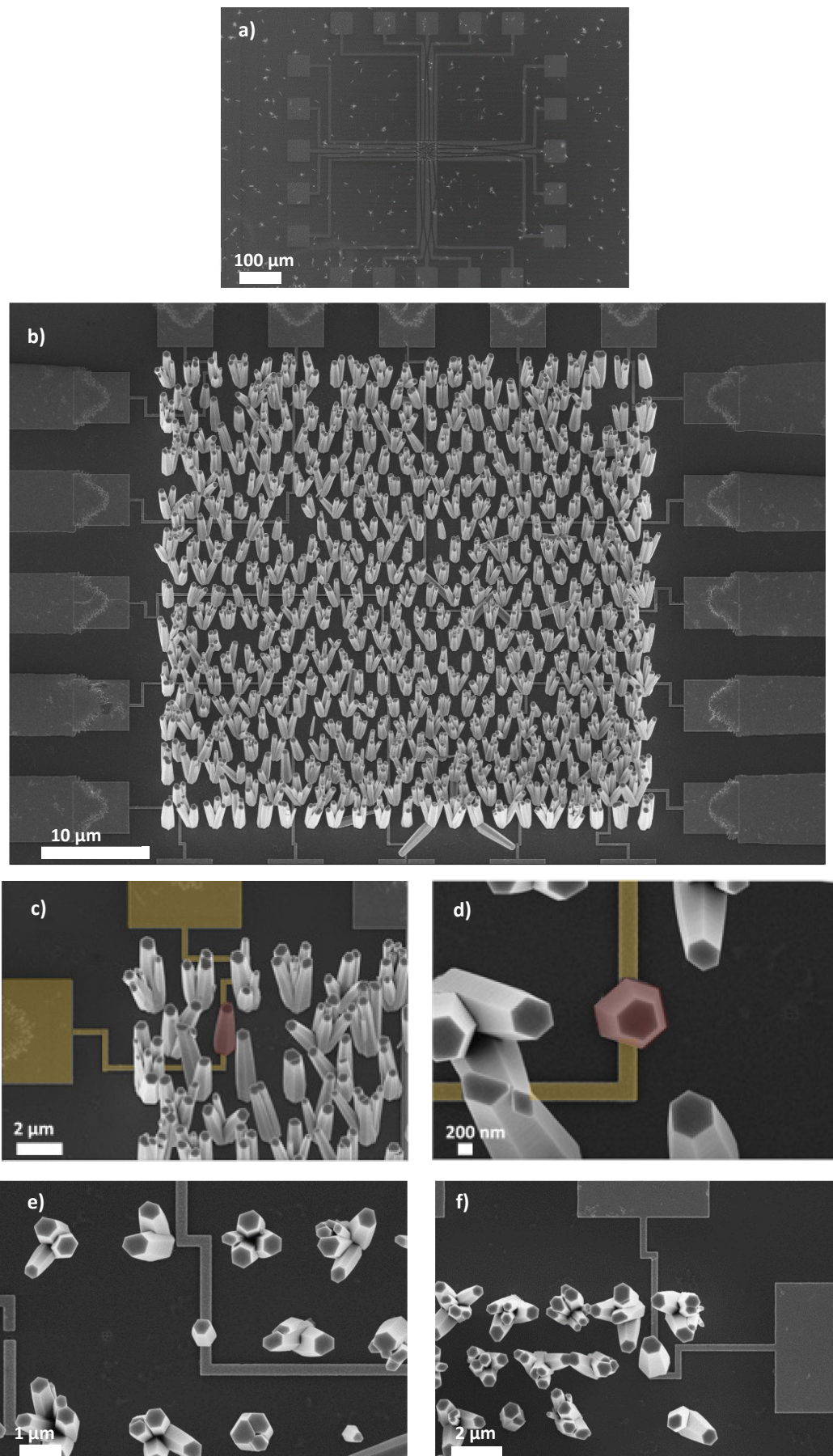


Fig. 97 Images MEB obtenues après l'étape de croissance de nanofils sur les dispositifs fabriqués. a) Vue d'ensemble d'un dispositif, montrant un dépôt d'agglomérats non souhaitée mais non critique de nanofils sur une partie de la surface de l'échantillon. b) Vue globale après croissance de la zone active du même dispositif. Images c) avec une inclinaison de 20° et

d) vue de dessus (0°) d'un nanofil isolé et cru sur un site de nucléation connecté par deux lignes sur le même dispositif. e) et f) Montrent deux nanofils isolés et connectés par des lignes sur un autre dispositif du même échantillon.

3. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de réaliser des pixels unitaires à 1 nanofil de ZnO correspondant à la description du chapitre II et implémentables dans une expérience de caractérisation telle que celle mise en place au chapitre III.

Nous avons démontré qu'il était possible de réaliser une croissance localisée de nanofils par le biais de l'utilisation d'un masque dur sur des trous de côté 150 nm. Nous avons montré que l'alignement des électrodes avec le trou est précis et reproductible. Les nanofils obtenus ont des dimensions de l'ordre de $L=2,4\mu\text{m}$ pour la longueur et $D=370\text{ nm}$ pour le diamètre. Ils ont donc un diamètre plus important que les dimensions du trou dans lequel ils poussent.

Nous avons montré qu'il est possible d'intégrer les nanofils de ZnO avec les technologies de l'industrie microélectronique en fabriquant des dispositifs préfigurant la réalisation de matrices de nanofils verticaux contactés individuellement. L'obtention d'un taux de réussite de 13,3 % nous indique qu'il est envisageable de passer à l'étape de caractérisation de ces dispositifs. Notons que le fait que certains pixels intègrent parfois plusieurs nanofils n'est pas critique. Le pixel reste opérationnel. Néanmoins sa réponse lors des sollicitations mécaniques peut en être affectée. Il sera intéressant de connaître l'amplitude de la perturbation associée pour savoir jusqu'à quel point les conditions de croissance devront être optimisées pour garantir qu'il y a un et un seul nanofil par pixel.

Dans le cadre d'une thèse de 3 ans, il a été impossible de mettre en œuvre la caractérisation de nos dispositifs sous contrainte contrôlée. Cette étude demanderait encore beaucoup de travail et dépasse le cadre de cette thèse. Néanmoins, le fait d'avoir réussi à réaliser des structures qui intègrent des nanofils contactés individuellement par des électrodes indépendantes nous ouvre des possibilités d'étude passionnantes. Plusieurs configurations de mesure peuvent être envisagées :

- Les électrodes peuvent être utilisées pour imposer une masse à la base du fil, afin d'optimiser les mesures telles que décrites dans le chapitre III. Il serait alors possible d'utiliser les 2 pointes de manière inédite : l'une imposant la déformation (pointe isolante, déflexion mesurable par le biais du microscope numérique), l'autre venant réaliser une mesure en un point du nanofil. Ceci permettrait de découpler les points d'application de la force et de mesure.
- Dans une deuxième configuration, la mesure serait réalisée par le biais des 2 électrodes. On serait alors exactement dans la configuration du pixel simulé au chapitre II. Un nanomanipulateur équipé d'une pointe isolante pourrait être utilisé pour imposer une force connue sur le nanofil connecté.

Dans ces deux cas (Fig. 98), se pose la question de la localisation du nanofil précis, de la calibration de la force appliquée ou à défaut de la visualisation de la déflexion du fil. En effet, les nanofils de ZnO étant significativement plus petits que ceux utilisés au chapitre III, il est possible que la résolution d'un microscope numérique ne soit pas suffisante. Il faudrait alors envisager des mesures sous MEB, en considérant l'environnement électroniquement perturbé que cela impliquerait, ou sous AFM en développant un porte-échantillons adapté reportant les contacts électriques suffisamment loin pour ne pas risquer d'endommager la tête AFM.

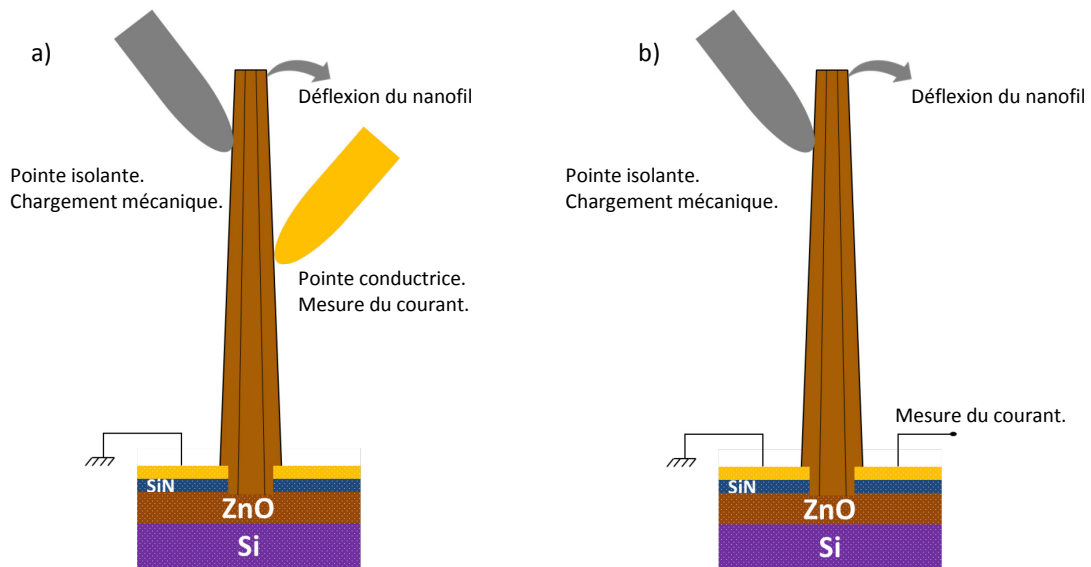


Fig.98 Schémas de configuration de manipulation. a) Mesure utilisant 2 pointes : la première, conductrice, pour imposer une flexion au nanofil et la deuxième pour effectuer la mesure électrique. b) Mesure en utilisant une pointe pour fléchir le nanofil

- Une troisième configuration où la déflexion serait imposée par un flux d'air et la réponse mesurée via les deux électrodes pourrait également être très intéressante. Un banc dédié, permettant de contrôler le flux et de mesurer la déflexion du nanofil devrait être développé.

Dans tous les cas, il sera nécessaire de reprendre les simulations numériques pour les adapter au système étudié de façon à disposer, pour l'analyse des résultats, d'une référence théorique - qui devra éventuellement elle-même être remise en cause au vu des résultats expérimentaux s'il s'avère qu'il est nécessaire de décrire la structure de façon plus exacte ou de prendre en compte les effets non linéaires, le caractère semi-conducteur de ZnO ou les effets d'anisotropie.

En tout état de cause, le procédé de réalisation décrit dans ce chapitre, qui nous permet d'obtenir des dispositifs comportant des pixels à un seul nanofil, constituera un outil de grande valeur pour faciliter la tâche de caractérisation des phénomènes physiques qui interviennent dans la réponse d'un nanofil unique vertical, phénomènes dont la compréhension reste encore très imparfaite pour l'instant.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Rappel des objectifs de ce projet de thèse

Ce projet de thèse se replace dans le contexte d'intégration hétérogène de nanofils piézoélectriques sur des dispositifs microélectroniques, apportant de nouvelles fonctionnalités pour le développement de systèmes plus performants. L'objet « cible » pour implémenter l'intégration de nanofils piézoélectriques verticaux de ZnO est ici un capteur de force ou de déplacement de type matriciel, à haute performance, pouvant être fabriqué par les filières microélectroniques actuelles. Les nanofils de la matrice du capteur ont la particularité d'être adressés individuellement par des couples d'électrodes distribués sur la puce. L'objectif principal de cette thèse a été de démontrer que la réalisation technologique d'un tel capteur était possible, d'identifier les performances envisageables, ainsi que d'identifier la façon de pallier les verrous technologiques associés. Il s'agit d'une problématique qui s'inscrit dans un domaine multi-physique, faisant intervenir la mécanique, l'électronique, la physique des semiconducteurs et la piézoélectricité.

Pour comprendre les enjeux d'une telle technologie, j'ai essayé d'appréhender les différents volets de cette problématique multiple, afin d'élaborer une solution plausible. Ainsi, après avoir validé le choix du matériau sur la base de la littérature, l'oxyde de zinc, j'ai investigué de la manière la plus exhaustive et critique possible les propriétés de ce matériau qui en font un bon candidat pour des applications capteur. Ceci se traduit d'abord par une partie analytique comprenant une étude théorique et des simulations, puis par une partie pratique incluant la mise en place d'un banc expérimental, la croissance de nanofils et la fabrication d'un dispositif élémentaire représentatif de l'application (capteur de force).

Bilan des résultats

La première considération dans cette thèse a concerné les avantages de l'utilisation de nanofils de ZnO et la compatibilité d'intégration de ce matériau avec les procédés de l'industrie microélectronique (CMOS/MEMS). Ceci m'a aidé à poser le cadre théorique de l'étude, permettant de comprendre les formulations théoriques des aspects mécaniques, électroniques, semiconducteurs et piézoélectriques utilisés par la suite.

Ces formulations m'ont permis d'appréhender par le calcul numérique la réponse piézoélectrique en termes de profil de potentiel piézoélectrique d'un nanofil encastré à sa base et soumis à une force de flexion. Les résultats en simulation montrent une distribution équipotentielle sur la quasi-totalité de la longueur du nanofil, avec des singularités aux points d'application des efforts. Ceci est en accord avec une hypothèse de comportement linéaire aux faibles déplacements, comme rapporté dans la littérature. A la base du nanofil il existe une région appelée région d'inversion du potentiel piézoélectrique, qui présente des valeurs importantes de potentiel du même ordre que celles trouvées le long du nanofil. Mon but a ensuite consisté à étendre ces simulations à un dispositif à un nanofil jusqu'à me rapprocher de la configuration d'un pixel du capteur. Les analyses paramétriques menées sur les différentes configurations ont permis notamment d'établir quelques lignes directrices pour l'optimisation de la réponse piézoélectrique du pixel qui peuvent être reliées directement à la microfabrication du dispositif. Il a été notamment constaté que la réponse piézoélectrique est plus importante dans la zone d'inversion du potentiel. L'impact des paramètres liés à la fabrication du dispositif, tel que l'épaisseur de la couche de germination, ou la présence d'un espace entre les électrodes et le nanofil, ont été évalués. D'un côté, les simulations ont suggéré que l'utilisation de couches fines est préférable pour l'obtention d'une meilleure réponse. D'un autre côté, l'introduction d'un espace entre les électrodes et le nanofil conduit à une perte de sensibilité du pixel qui s'avère être importante mais pas critique pour le fonctionnement de la configuration analysée. L'influence des dimensions des électrodes, particulièrement de leur épaisseur, ne joue

un rôle que lorsque les électrodes sont en contact avec le nanofil et qu'il n'y a pas de gap entre elles et le nanofil. Ceci peut se comprendre en termes de contraintes mécaniques exercées à la base du fil.

Sans les approfondir outre mesure, j'ai évoqué l'existence de phénomènes non-linéaires qui doivent être pris en compte dans les simulations dès lors que la problématique se déplace vers le domaine des grandes déformations. Ainsi, dans le cas du modèle à un seul nanofil encastré à sa base, la non-linéarité géométrique modifie légèrement le profil de la réponse piézoélectrique. En revanche, sa prise en compte dans des modèles plus complets nécessite de ressources plus importantes pour les calculs, ce qui n'a pas permis d'aller au bout de l'investigation pour notre configuration.

Quant à la non-linéarité piézoélectrique, dans le cas du ZnO, il s'agit d'une thématique qui a été étudiée par des calculs de type *ab initio*, où les simulations s'appuient sur les phénomènes à l'échelle atomique et moléculaire. Dans la littérature les valeurs des coefficients permettant de prendre en compte cet effet ne semblent pas converger à l'heure actuelle, et leur utilisation est alors à prendre avec précaution dans les cas des modèles des milieux continus. Cette thèse n'étant pas ciblée sur ces considérations théoriques, nous n'avons pas poussé plus avant ces questions liées à la non-linéarité mais avons centré notre travail sur la réalisation technologique de tels pixels.

Par la suite, l'un des objectifs était de comprendre, par l'approche expérimentale, les contraintes à respecter pour la conception, fabrication et caractérisation du capteur servant d'objet « cible » à cette thèse. Et notamment la première question a été celle de la mesure de l'effet piézoélectrique. En effet, les techniques de caractérisation piézoélectrique de nanofils sont lourdes à mettre en œuvre, comme c'est le cas de la caractérisation par AFM [13]. Étendre ce type de mesures à une matrice de nanofils interconnectés nécessiterait donc d'imaginer des solutions spécifiques. En conséquence, j'ai abordé ce point en mettant en place, en collaboration avec la société IMINA Technologies, un banc de manipulation me permettant de visualiser en temps réel la flexion induite sur un fil et de réaliser la mesure piézoélectrique. Ces expériences ont mis en évidence la complexité des contributions mises en jeu lors de la génération et de la mesure de l'effet piézoélectrique. Les essais menés avec ce banc de manipulation ont permis de valider le concept selon lequel des électrodes placées ingénieusement au pied des nanofils permettraient de collecter de manière stable les effets induits sur les caractéristiques électriques du nanofil par l'effet piézoélectrique lié à la flexion du nanofil.

Une fois ces analyses préalables effectuées, il a fallu imaginer et mettre en place les étapes de fabrication du capteur et en particulier résoudre la problématique de la croissance de nanofils via un procédé de croissance à basse température compatible avec le schéma d'intégration du capteur. J'ai ainsi développé un protocole de croissance de nanofils sur une couche de germination du même matériau (ZnO) avec la méthode hydrothermale. J'ai ainsi pu constater les difficultés survenues lors de leur croissance à basse température sur plus de 100 échantillons. Par exemple, la présence d'agglomérats de nanofils peut induire un dysfonctionnement si jamais ils sont présents sur la zone active du capteur. Cependant, leur présence est fortement diminuée pour des temps et concentration des précurseurs de croissance bien ciblés.

Par ailleurs, un aspect clé identifié a été la couche de germination, qui joue un rôle important pour l'obtention de nanofils de qualité et va donc contraindre la fabrication du capteur. Par conséquent, j'ai mené une analyse permettant de déceler parmi un total de 13 couches polycristallines de ZnO fabriquées en salle blanche celle qui était la plus adaptée pour la croissance des nanofils avec la méthode hydrothermale en termes de dimensions et morphologies : une couche de ZnO dopée au gallium (2,5 % en masse) déposée par MOCVD à 450 °C (épaisseur 200 nm). Cette analyse a permis de souligner l'importance et les limitations des simulations effectuées de manière « théorique » par rapport aux résultats expérimentaux. En effet bien que les simulations indiquent qu'il soit préférable d'utiliser une couche fine de germination, il faut trouver un compromis entre l'épaisseur de la couche et l'obtention de nanofils avec les bonnes caractéristiques. De façon à adapter la croissance de nanofils pour l'architecture de capteur préconisée, j'ai dû développer un procédé spécifique de croissance localisée. Pour ce faire, j'ai proposé l'utilisation d'un masque dur déposé sur la couche de germination. Cette couche est ensuite structurée à l'aide d'un procédé de lithographie électronique et d'une gravure physico-chimique. L'optimisation des paramètres des motifs de localisation a permis d'obtenir la

meilleure proportion de nanofils isolés par ouverture. Des sites de germination de diamètre 150 nm et un espacement de 2000 nm ont finalement été adoptés.

A moins d'utiliser un substrat monocristallin avec une structure wurtzite avec des paramètres de maille qui ne soient pas très différents de ceux du ZnO, et d'effectuer une homo ou une hétéroépitaxie sur ce substrat, l'obtention d'un nanofil isolé par site de germination reste un processus avec un facteur « aléatoire » liée à la polycristallinité de la couche de germination.

Finalement, ayant tenu compte des résultats précédents, j'ai abouti à un schéma de conception optimal du capteur permettant sa fabrication en salle blanche. Ce capteur a été fabriqué par le biais de différents procédés tels que la lithographie hybride, c'est-à-dire la combinaison d'une étape de lithographie électronique et une lithographie UV. La surface totale du dispositif conçu est de $650\text{ }\mu\text{m} \times 650\text{ }\mu\text{m}$, comportant une « zone active » d'environ $43\text{ }\mu\text{m} \times 43\text{ }\mu\text{m}$ avec 431 ouvertures pour la croissance localisée. Parmi ces ouvertures, 10 sont adressés par le biais de deux électrodes. Des lignes métalliques permettent d'acheminer ces électrodes à des plots métalliques fins ($5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$), qui sont ensuite repris par un autre niveau de lignes et de plots plus grands ($50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$). C'est sur ces plots de plus grande taille que les pointes instrumentées peuvent être posées pour effectuer des mesures électriques. Après l'étape de croissance, j'ai estimé à 13,3 % le taux de réussite, qui correspond au taux de nanofils isolés obtenus sur les sites reliés par les électrodes sur le nombre totale de sites de germination reliés par les électrodes. Ainsi, la fabrication d'un pixel implémentable dans une expérience de caractérisation a été réalisée.

Les dispositifs présentés au chapitre précédent ont été fabriqués en fin de thèse et en conséquence je n'ai pu effectuer que des tests électriques très préliminaires. Cette mesure a consisté à effectuer une caractéristique I-V d'un pixel comportant un nanofil vertical isolé en deux configurations : à l'état de repos et lors de l'application d'un flux d'azote sur le pixel. La figure 99a montre les résultats préliminaires, indiquant que la caractéristique I-V est modifiée lors que le flux d'azote est appliqué. Cette variation permettrait de distinguer les deux états du nanofil, suivant qu'il soit en état de repos ou sous une contrainte induite par le flux d'azote. Ensuite, pour un point de fonctionnement à $V = 500\text{ mV}$, nous avons tout d'abord laissé le courant se stabiliser pendant 20 secondes et à continuation nous avons alterné des paliers de 10 secondes sans appliquer de flux d'azote et un autre palier de 10 secondes en appliquant le flux d'azote, et l'opération a été répétée pendant une durée de 120 secondes. Les résultats sont montrés sur la figure 99b, qui montre clairement la réponse du pixel lors de l'application du flux d'azote et qui a comme conséquence d'augmenter la valeur du courant. Lors de cette caractérisation, nous n'avons pas pu implémenter un microscope numérique pour visualiser l'état du nanofil compte tenu de ses dimensions.

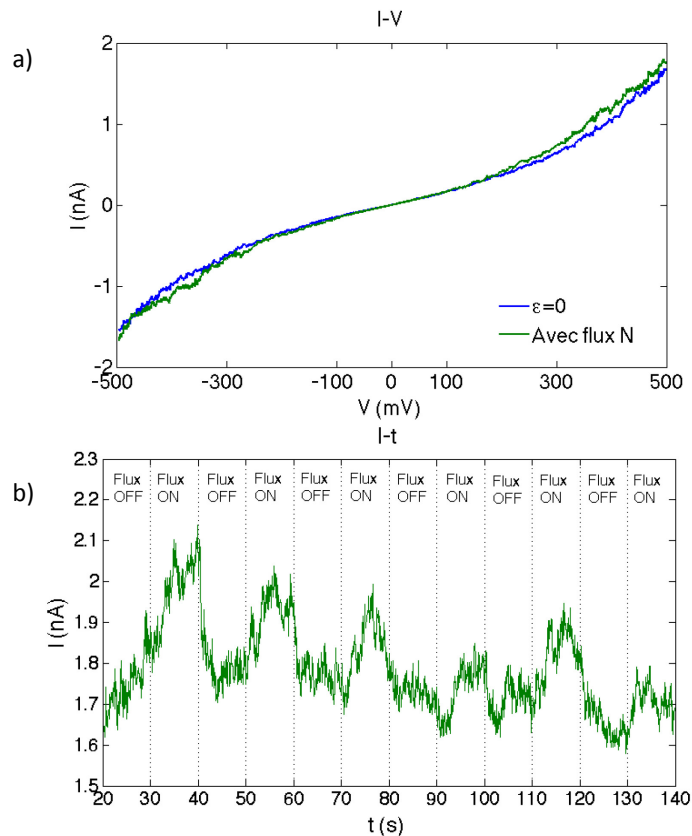


Fig.99 a) Caractérisation préliminaire d'un pixel. La courbe bleue correspond à un état de repos du nanofil, alors que la courbe verte correspond à l'acquisition lorsqu'un flux d'azote est appliqué au pixel. b) Variations du courant, pour une polarisation fixe de 500 mV, en fonction de l'application d'un palier de 10 secondes d'un flux d'azote à plusieurs reprises alterné avec un palier à l'état de repos où aucun flux n'est appliqué.

Malheureusement et par manque de temps, la caractérisation des dispositifs fabriqués n'a pas été effectuée de manière approfondie pendant cette thèse. Des mesures complémentaires sont en cours. Néanmoins, le dispositif conçu et fabriqué au cours de cette thèse ouvre la voie à des configurations de mesure inédites permettant une caractérisation approfondie des phénomènes mis en jeu dans un nanofil de ZnO vertical soumis à une flexion.

Les points suivants sont à souligner :

- L'obtention de plus d'un nanofil sur les ouvertures reliées par les électrodes n'est pas forcément critique, et son impact reste un point à vérifier lors de la caractérisation du dispositif. En revanche, la tenue mécanique à la base d'une structure comportant plusieurs nanofils peut en être un.
- Le choix du placement de deux électrodes par ouverture a été fait dans le but de fabriquer une preuve de concept. Dans ce cas, il est clair que le pixel ne sera sensible à une force de flexion que lorsque celle-ci est appliquée suivant une direction préférentielle définie par le positionnement de ces deux électrodes. Pour des dispositifs plus complexes, on peut penser à une disposition de 4 électrodes autour d'un site de germination, et dans ce cas, il y aura 2 directions préférentielles, et une sollicitation en dehors de ces directions devrait pouvoir être détectée. Bien entendu, cette augmentation du nombre d'électrodes s'accompagnerait d'une optimisation du nombre de nanofils adressés au sein d'une matrice, et de la distribution optimale des lignes et des plots au sein du capteur. Cette distribution sera facilitée à terme par une implémentation du capteur au-dessus du circuit CMOS dans une approche d'intégration 3D.

Bien que des dispositifs exploitant les mêmes domaines physiques ou avec des caractéristiques similaires au dispositif développé au cours de cette thèse aient déjà été reportés dans la littérature [14], notre approche est originale dans le fait qu'elle permettrait en plus d'étudier les propriétés de nanofils individuels avec une

certaine statistique. Cette étude ne serait pas possible avec de méthodes usuelles comme l'AFM, puisqu'avec cette technique il est difficile de repérer les nanofils et de mettre en place la pointe de l'AFM pour effectuer la caractérisation. Avec la configuration de notre approche, après une observation au microscope, il serait possible de repérer les plots reliés à des nanofils isolés ou à plusieurs nanofils, et d'en effectuer les caractérisations correspondantes.

A la lueur de ces considérations, il est clair que l'obtention des dispositifs comportant ces pixels à un nanofil est un outil précieux pour avancer dans la mesure expérimentale des phénomènes physiques simulés par des nombreux groupes, y compris le nôtre, mais jamais corroborés à l'échelle d'un nanofil unique. Malheureusement, la levée des verrous concernant la mise en place d'un dispositif de caractérisation ne pourra pas se faire dans le cadre de cette thèse faute de temps. Quoiqu'il en soit les opportunités ouvertes par ces réalisations technologiques sont nombreuses et mon travail de simulation a déjà bénéficié au projet PIEZOMAT qui implique des leaders européens de la croissance localisée de nanofils, de la caractérisation de nano-circuits et des technologies de capteurs d'empreintes digitales (Morpho).

Perspectives

La perspective immédiate de cette thèse est bien sûr de réaliser une caractérisation approfondie des dispositifs fabriqués. Notamment, il faut effectuer des caractéristiques du transport de courant dans les nanofils (caractéristiques I-V) en fonction du degré de la force ou déplacement appliqué au nanofil. L'implémentation des pointes instrumentées comme celles utilisées lors du chapitre III sont à envisager fortement. Ainsi, l'utilisation d'une pointe isolante devrait permettre d'induire une flexion à un nanofil, et par le biais des électrodes mesurer les caractéristiques I-V. La question de la visualisation de la flexion du nanofil pourrait se voir limitée par l'utilisation d'un microscope numérique et dans ce cas, il faudrait envisager des mesures sous MEB. Le point négatif de l'utilisation du MEB est lié à l'environnement électrique perturbé que cela impliquerait. Une approche différente, pour ne pas être limitée par l'aspect visualisation, consisterait à l'utilisation d'un microscope numérique plus résolu, comme évoqué au chapitre III, ou à défaut d'un AFM.

Par ailleurs, des travaux supplémentaires peuvent être menés pour l'optimisation de la croissance de nanofils isolés. En effet, des essais de croissance effectués sur des surfaces semblables à celles présentes sur les dispositifs fabriqués, c'est-à-dire des surfaces de $43\ \mu\text{m} \times 43\ \mu\text{m}$ comportant les motifs, pour se rapprocher le plus de la configuration de la zone active en termes de cinétique de croissance. Une voie consisterait à examiner les paramètres de croissance, tels que la concentration des précurseurs ou le temps de croissance. Une autre voie plausible pourrait être la réduction en taille des ouvertures pour la croissance.

Des modifications à effectuer sur l'empilement des matériaux utilisés pour la réalisation du capteur est aussi à envisager dans le but d'améliorer la qualité des nanofils pouvant y être synthétisés. Une piste pouvant ouvrir des nouveaux horizons consiste en effectuer une hétéroépitaxie de nanofils de ZnO sur une couche de GaN. Pour ce faire il faut utiliser un matériau qui possède des paramètres de maille proches de ceux du ZnO. Dans ce contexte, il existe des dispositifs appelés transistor à haute mobilité électronique (HEMT) fabriqués avec une couche de GaN avec une très forte texturation [147]. Ces structures peuvent être intégrées sur des substrats en silicium (111) avec l'utilisation d'une couche tampon, qui est utilisée pour absorber l'ensemble de contraintes mécaniques induites avec un substrat de nature différente, comme le silicium. Pour pallier à ce problème, toute une ingénierie a été développée et l'utilisation de couches tampon en AlN et AlGaIn sont souvent utilisées [148] pour le dépôt d'une couche de GaN fortement orientée (0001) sur Si(111). On peut alors naturellement penser à l'utilisation de ce type de couches tampon pour le dépôt d'une couche de GaN fortement texturée (0001) et qui pourrait être exploitée comme couche de germination pour la croissance de nanofils de ZnO, l'avantage majeur étant le désaccord de maille entre le GaN et le ZnO qui est de 1,8 %. En revanche, le point faible de ce schéma d'intégration de la couche tampon est qu'elle est déposée à haute température ($T = 735\ ^\circ\text{C}$), et qui ne serait donc pas compatible avec notre approche si jamais les nanofils de ZnO sont intégrés directement sur une puce électronique.

Une fois l'optimisation de la croissance de nanofils effectuée, on peut alors penser à augmenter le nombre de nanofils adressés dans la zone active du capteur. Cette étape requerrait alors une optimisation de la densité de plots métallique disposés sur la surface du dispositif.

En termes de simulation, on peut naturellement penser à compléter les modèles réalisés au cours de cette thèse pour inclure non-seulement l'architecture avec le masque dur, mais aussi tenir compte des vraies dimensions des nanofils. L'aspect semiconducteur doit être aussi être introduit dans ces modèles. En effet, à l'heure actuelle, la prise en compte de ce phénomène avec le logiciel COMSOL n'est pas aisée. Elle nécessite de l'utilisation d'un module dont on ne dispose pas à l'heure actuelle dans notre laboratoire et son utilisation couplée au module piézoélectrique demande encore à être validée.

Les effets non-linéaires doivent intégralement être évalués. Dans le cas de la non-linéarité géométrique, il faut travailler avec les dimensions du pixel modélisé et le nombre d'éléments utilisés pour mailler la géométrie car cela va avoir des répercussions directes sur les ressources nécessaires pour effectuer les calculs. Quant à la non-linéarité piézoélectrique, il est tout à fait possible d'adapter la formulation mathématique utilisée par COMSOL pour tenir compte de ces effets. Cependant, les valeurs des coefficients à implémenter restent questionnables à cause du manque de consensus actuel pour ZnO, et du fait que les calculs existants de ces coefficients sont effectués en négligeant les effets des contraintes de cisaillement ([92-93]).

Finalement, l'investigation de voies alternatives à celle approfondie pendant cette thèse est envisageable, comme par exemple l'exploitation d'un effet collectif de plusieurs nanofils. En effet, une configuration semblable à celle des nanogénérateurs peut être envisagée. On peut, par exemple, définir des grandes fenêtres de croissance pour y faire croître plusieurs nanofils qui seront par la suite enrobés d'une matrice polymère. Chaque fenêtre de croissance peut être reliée par une électrode commune à tous les nanofils à sa base, et une électrode commune haute pour tout l'ensemble de nanofils du dispositif (Fig. 100a). Ici la notion de pixel serait alors associée à l'ensemble de nanofils se trouvant dans une fenêtre de croissance. Dans une telle configuration, les nanofils seront plutôt sollicités en compression ou en tension, et leur réponse sera d'autant plus élevée que le point d'application de la sollicitation se trouve proche d'un groupe de pixels.

Cette approche peut être développée grâce à quelques résultats obtenus au cours de cette thèse et auxquels nous ne nous sommes pas forcément focalisés, notamment des résultats en croissance localisée de nanofils, où cette fois les nanofils ont crû sur des ouvertures de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (Fig. 100b), et la distance entre chaque ouverture était de $1\ \mu\text{m}$ également.

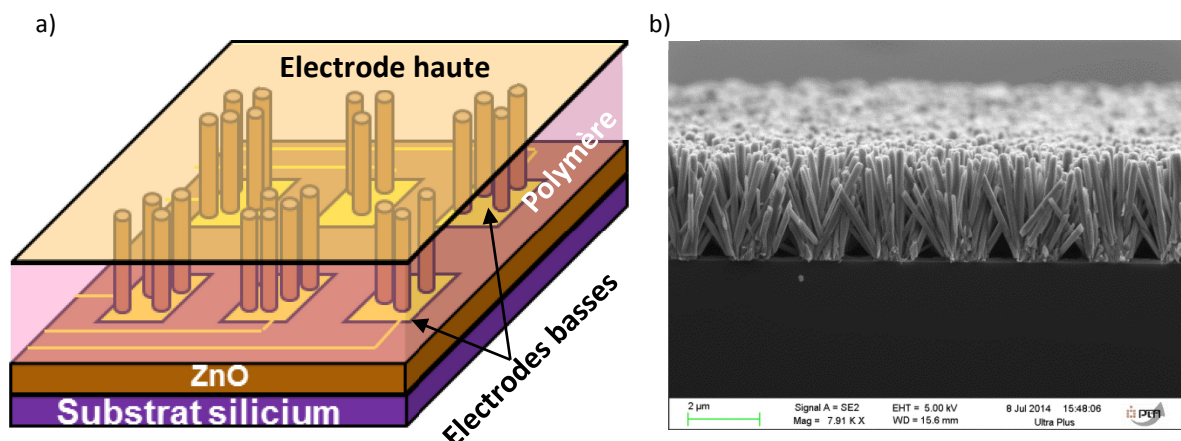


Fig.100 a) Configuration du capteur exploitant la réponse d'un ensemble de nanofils piézoélectriques. Le pixel est un ensemble de nanofils enrobés dans une matrice polymère avec une électrode basse propre à chaque pixel et une électrode haute commune pour tous les pixels. b) Résultats de croissance localisée sur des fenêtres de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ pouvant être exploités pour la configuration présentée en a).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Baliga, "Chips go vertical [3D IC interconnection]," *Spectrum, IEEE*, vol. 41, no. 3, pp. 43–47, 2004.
- [2] P. K. Baviskar, P. R. Nikam, S. S. Gargote, A. Ennaoui, and B. R. Sankapal, "Controlled synthesis of ZnO nanostructures with assorted morphologies via simple solution chemistry," *J. Alloys Compd.*, vol. 551, pp. 233–242, Feb. 2013.
- [3] S. Ju, A. Facchetti, Y. Xuan, J. Liu, F. Ishikawa, P. Ye, C. Zhou, T. J. Marks, and D. B. Janes, "Fabrication of fully transparent nanowire transistors for transparent and flexible electronics," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 6, pp. 378–84, 2007.
- [4] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin, "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 18, p. 3654, 2004.
- [5] Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, and D. P. Yu, "Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 1, pp. 144–146, 2003.
- [6] S. Myung, M. Lee, G. T. Kim, J. S. Ha, and S. Hong, "Large-scale 'surface-programmed assembly' of pristine vanadium oxide nanowire-based devices," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 19, pp. 2361–2364, 2005.
- [7] S. Salomon, J. Eymery, and E. Pauliac-Vaujour, "GaN wire-based Langmuir-Blodgett films for self-powered flexible strain sensors," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 37, Sep. 2014.
- [8] B. Gil, *Physics of wurtzite nitrides and oxides*, 1st ed. Springer International Publishing, 2014.
- [9] Z. L. Wang, "Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 54, no. 22, pp. 4021–4034, Jul. 2009.
- [10] L. Wang, "The Effect of Force on Fingerprint Image Quality and Fingerprint Distortion," *Int. J. Electr. Comput. Eng.*, vol. 3, no. 3, pp. 294–300, 2013.
- [11] Z. L. Wang, X. Wang, A. Jinhui Song, A. Jun Zhou, and A. Jr-Hau He, "United States Patent (Wang et Al.)," US0080398342011.
- [12] Y. Lu, H. Tang, S. Fung, Q. Wang, J. M. Tsai, M. Daneman, B. E. Boser, and D. A. Horsley, "Ultrasonic fingerprint sensor using a piezoelectric micromachined ultrasonic transducer array integrated with complementary metal oxide semiconductor electronics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 26, p. 263503, 2015.
- [13] X. Xu, A. Potié, R. Songmuang, J. W. Lee, B. Bercu, T. Baron, B. Salem, and L. Montès, "An improved AFM cross-sectional method for piezoelectric nanostructures properties investigation: application to GaN nanowires," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 10, p. 105704, Mar. 2011.
- [14] Z. L. Wang, *Piezotronics and Piezo-Phototronics*, 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [15] H. D. Espinosa, R. A. Bernal, and M. Minary-Jolandan, "A Review of Mechanical and Electromechanical Properties of Piezoelectric Nanowires," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 34, pp. 4656–4675, 2012.
- [16] C. Klingshirn, "ZnO: Material, Physics and Applications," *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 6, pp. 782–803, Apr. 2007.
- [17] R. Imani and M. Orvatinia, "Gas Sensing Characteristics of ZnO Nanowires Fabricated by Carbothermal Evaporation Method," *Sensors & Transducers*, vol. 146, no. 11, pp. 17–27, 2012.

- [18] S. Sanchez, C. Lévy-Clément, and V. Ivanova, "Electrochemical Deposition of ZnO Thin Films and Nanowires for Photovoltaic Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 12, pp. D705–D712, Oct. 2012.
- [19] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, "Nanowire dye-sensitized solar cells," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 455–459, 2005.
- [20] Y. Zhang, K. Yu, S. Ouyang, and Z. Zhu, "Patterned growth and field emission of ZnO nanowires," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 4, pp. 522–526, 2006.
- [21] P. H. Yeh, Z. Li, and Z. L. Wang, "Schottky-gated probe-free ZnO nanowire biosensor," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 48, pp. 4975–4978, 2009.
- [22] R. Yang, Y. Qin, L. Dai, and Z. L. Wang, "Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 34–9, Jan. 2009.
- [23] P. S. Halasyamani and K. R. Poeppelmeier, "Noncentrosymmetric Oxides," *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 10, pp. 2753–2769, 1998.
- [24] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. a Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, pp. 041301–1–041301–103, 2005.
- [25] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, "Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures," *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 53, no. 17, p. 11425, 1996.
- [26] E. Kisi and M. M. Elcombe, "Acta Crystallographica Section C, Crystal Structure Communications 45," 1989.
- [27] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, "Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 11, pp. 2183–2190, Nov. 2003.
- [28] S. Desgreniers, "High-density phases of ZnO: structural and compressive parameters," *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 58, no. 21, p. 14102, 1998.
- [29] L. Gerward and J. . Olsen, "The High-Pressure Phase of Zincite," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 2, no. 5, p. 233, 1995.
- [30] R. R. Reeber, "Lattice parameters of ZnO from 4.2° to 296°K," *J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 13, p. 5063, 1970.
- [31] J. E. Jaffe and A. C. Hess, "Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure," *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 48, no. 11, p. 7903, 1993.
- [32] Y. Noel, B. Zicovich-Wilson, C. M. Civalieri, P. D'Arco, and R. Dovesi, "Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches," *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 65, no. 1, 2001.
- [33] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement," *Techniques de l'ingénieur*. pp. P 865v3–1 – P 865v3–19, 2013.
- [34] N. Broll, "Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X," *Techniques de l'ingénieur*. pp. PE 1 080–1 – PE 1 080–17, 1996.
- [35] K. Inaba, "X-ray thin-film measurement techniques," *Rigaku J.*, vol. 24, no. 1, pp. 10–15, 2008.

- [36] D. Taïnoff, M. Al-Khalifioui, C. Deparis, B. Vinter, M. Teisseire, C. Morhain, and J.-M. Chauveau, "Residual and nitrogen doping of homoepitaxial nonpolar m-plane ZnO films grown by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 13, p. 131915, 2011.
- [37] K. Jacobs and K. F. A., "The Chemistry of Imperfect Crystals. 2nd Revised Edition, Volume 1: Preparation, Purification, Crystal Growth And Phase Theory," *Krist. und Tech.*, vol. 9, no. 7, pp. K67–K68, 1974.
- [38] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, "Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions," *Nature*, vol. 423, pp. 626–628, 2003.
- [39] E. Schlenker, A. Bakin, T. Weimann, P. Hinze, D. H. Weber, A. Götzhäuser, H.-H. Wehmann, and A. Waag, "On the difficulties in characterizing ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 36, p. 365707, 2008.
- [40] T. Yao and S.-K. Hong, *Oxide and Nitride Semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [41] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY-VCH, 2009.
- [42] G. Carlotti, D. Fioretto, G. Socino, and E. Verona, "Brillouin scattering determination of the whole set of elastic constants of a single transparent film of hexagonal symmetry," *J. Phys. Condens. matter*, vol. 7, no. 48, p. 9147, 1995.
- [43] A. Zaoui and W. Sekkal, "Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, p. 174106, Nov. 2002.
- [44] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and * Walt A. de Heer¹, "Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes," *Science* (80-.), vol. 283, no. 5407, pp. 1513–1516, 1999.
- [45] D. A. Dikin, X. Chen, W. Ding, G. Wagner, and R. S. Ruoff, "Resonance vibration of amorphous SiO₂ nanowires driven by mechanical or electrical field excitation," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 1, p. 226, 2003.
- [46] M. J. Gordon, T. Baron, F. Dhalluin, P. Gentile, and P. Ferret, "Size Effects in Mechanical Deformation and Fracture of Cantilevered Silicon Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 525–529, 2009.
- [47] C. Chen, Y. Shi, Y. Zhang, J. Zhu, and Y. Yan, "Size Dependence of Young's Modulus in ZnO Nanowires," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 7, p. 075505, Feb. 2006.
- [48] F. Xu, Q. Qin, A. Mishra, Y. Gu, and Y. Zhu, "Mechanical properties of ZnO nanowires under different loading modes," *Nano Research*, pp. 1–10, 2010.
- [49] B. Wen, J. E. Sader, and J. J. Boland, "Mechanical properties of ZnO nanowires," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 17, pp. 2–5, 2008.
- [50] S. Hoffmann, F. Östlund, J. Michler, H. J. Fan, M. Zacharias, S. H. Christiansen, and C. Ballif, "Fracture strength and Young's modulus of ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 20, p. 205503 (5pp), May 2007.
- [51] A. Arnau, *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [52] G. Carlotti, G. Socino, A. Petri, and E. Verona, "Acoustic Investigation of the Elastic Properties of ZnO Films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 23, p. 1889, 1987.
- [53] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys : Group-IV , III – V and II – VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, 2009.

- [54] R. Agrawal and H. D. Espinosa, "Giant Piezoelectric Size Effects in Zinc Oxide and Gallium Nitride Nanowires. A first principles investigation.," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 786–90, Feb. 2011.
- [55] G. Ardila, R. Hinchet, M. Mouis, and L. Montès, "Scaling prospects in mechanical energy harvesting with piezo nanowires," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 1, p. 14407, Jul. 2013.
- [56] S. M. Sze and K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [57] Z. L. Wang and J. Song, "Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays," *Science*, vol. 312, no. 5771, pp. 242–246, Apr. 2006.
- [58] Z. L. Wang, "Energy Harvesting Using Piezoelectric Nanowires-A Correspondence on 'Energy Harvesting Using Nanowires?' by Alexe et al.," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 1311–1315, Apr. 2009.
- [59] Y. S. Zhou, R. Hinchet, Y. Yang, G. Ardila, R. Songmuang, F. Zhang, Y. Zhang, W. Han, K. Pradel, L. Montès, M. Mouis, and Z. L. Wang, "Nano-Newton Transverse Force Sensor Using a Vertical GaN Nanowire based on the Piezotronic Effect," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 883–888, 2013.
- [60] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 94th ed. CRC Press, 2013.
- [61] M. E. Levinstein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, 1st ed. John Wiley & Sons Inc, 2001.
- [62] Z. L. Wang, G. Zhu, Y. Yang, S. Wang, and C. Pan, "Progress in nanogenerators for portable electronics," *Mater. Today*, vol. 15, no. 12, pp. 532–543, 2012.
- [63] S. Wang, L. Lin, and Z. L. Wang, "Nanoscale triboelectric-effect-enabled energy conversion for sustainably powering portable electronics.," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 12, pp. 6339–6346, 2012.
- [64] M. S. Majdoub, P. Sharma., and T. Cagin, "Dramatic enhancement in energy harvesting for a narrow range of dimensions in piezoelectric nanostructures," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 121407, 2008.
- [65] R. Hinchet, S. Lee, G. Ardila, L. Montès, M. Mouis, and Z. L. Wang, "Performance Optimization of Vertical Nanowire-based Piezoelectric Nanogenerators," *Adv. Funct. Mater.*, pp. 1–7, 2013.
- [66] Z. L. Wang, *Nanogenerators for Self-powered Devices and Systems*. Georgia Institute of Technology, 2011.
- [67] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, and Z. L. Wang, "Self-powered nanowire devices," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 5, pp. 366–373, May 2010.
- [68] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, L. Lin, R. L. Snyder, and Z. L. Wang, "Self-powered system with wireless data transmission," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2572–2577, 2011.
- [69] G. Zhu, A. C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, and Z. L. Wang, "Functional electrical stimulation by nanogenerator with 58 v output voltage," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3086–3090, 2012.
- [70] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, G. Zhu, and Z. L. Wang, "High-output nanogenerator by rational unipolar assembly of conical nanowires and its application for driving a small liquid crystal display," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 12, pp. 5025–5031, 2010.
- [71] L. Lin, C.-H. Lai, Y. Hu, Y. Zhang, X. Wang, C. Xu, R. L. Snyder, L.-J. Chen, and Z. L. Wang, "High output nanogenerator based on assembly of GaN nanowires," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 47, p. 475401, 2011.
- [72] P. Fei, P.-H. Yeh, J. Zhou, S. Xu, Y. Gao, J. Song, Y. Gu, Y. Huang, and Z. L. Wang, "Piezoelectric potential gated field-effect transistor based on a free-standing ZnO wire.," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 3435–9, Oct. 2009.

- [73] J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, and Z. L. Wang, "Flexible Piezotronic Strain Sensor 2008," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 9, pp. 3035–3040, 2008.
- [74] J. H. He, C. L. Hsin, J. Liu, L. J. Chen, and Z. L. Wang, "Piezoelectric Gated Diode of a Single ZnO Nanowire," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 6, pp. 781–784, Mar. 2007.
- [75] J. M. Wu, C.-Y. Chen, Y. Zhang, K.-H. Chen, Y. Yang, Y. Hu, J.-H. He, and Z. L. Wang, "Ultrahigh Sensitive Piezotronic Strain Sensors Based on a ZnSnO₃ Nanowire/Microwire," *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 4369–74, May 2012.
- [76] R. Agrawal, B. Peng, and H. D. Espinosa, "Experimental-Computational Investigation of ZnO nanowires Strength and Fracture," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4177–4183, 2009.
- [77] Y. Gao and Z. L. Wang, "Electrostatic Potential in a Bent Piezoelectric Nanowire. The Fundamental Theory of Nanogenerator and Nanopiezotronics," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 2499–2505, 2007.
- [78] J. Courbon, *Résistance des matériaux*, 2ème ed. Dunod, 1964.
- [79] C. Falconi, G. Mantini, A. D'Amico, and Z. L. Wang, "Studying piezoelectric nanowires and nanowalls for energy harvesting," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 139, no. 2, pp. 511–519, Jun. 2009.
- [80] M. A. Schubert, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, and U. Gösele, "Finite element method calculations of ZnO nanowires for nanogenerators," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 12, pp. 4021–4026, 2008.
- [81] M. Alexe, S. Senz, M. A. Schubert, D. Hesse, and U. Gösele, "Energy Harvesting Using Nanowires?," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 4021–4026, Nov. 2008.
- [82] Y. Gao and Z. L. Wang, "Equilibrium potential of free charge carriers in a bent piezoelectric semiconductive nanowire," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 1103–10, Mar. 2009.
- [83] C. Herring and E. Vogt, "Transport and deformation-potential theory for many-valley semiconductors with anisotropic scattering," *Phys. Rev.*, vol. 101, no. 3, pp. 944–961, 1956.
- [84] G. Mantini, Y. Gao, A. D'Amico, C. Falconi, and Z. L. Wang, "Equilibrium piezoelectric potential distribution in a deformed ZnO nanowire," *Nano Res.*, vol. 2, no. 8, pp. 624–629, Aug. 2009.
- [85] R. Hinchet, J. Ferreira, J. Kera, G. Ardila, M. Mouis, and L. Montès, "Scaling rules of piezoelectric nanowires in view of sensor and energy harvester integration," in *Electron Devices Meeting (IEDM), IEEE International*, 2012, pp. 6.2.2–6.2.4.
- [86] R. Hinchet, "Electromechanical Study of Semiconductor Piezoelectric Nanowires," Th. Spécialité Nano Electronique et Nano Technologies; Grenoble; 2014; 153p., 2014.
- [87] P.-Y. Prodhomme, A. Beya-Wakata, and G. Bester, "Nonlinear piezoelectricity in wurtzite semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 12, p. 121304, 2013.
- [88] R. Garg, A. Hübner, V. Haxha, M. a. Migliorato, T. Hammerschmidt, and G. P. Srivastava, "Tunability of the piezoelectric fields in strained III-V semiconductors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 4, p. 041912, 2009.
- [89] L. Pedesseau, C. Katan, and J. Even, "On the entanglement of electrostriction and non-linear piezoelectricity in non-centrosymmetric materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 3, p. 031903, 2012.
- [90] H. Y. S. Al-Zahrani, J. Pal, and M. a. Migliorato, "Non-linear piezoelectricity in wurtzite ZnO semiconductors," *Nano Energy*, vol. 2, no. 6, pp. 1225–1231, May 2013.
- [91] H. Y. S. Al-Zahrani, J. Pal, M. A. Migliorato, G. Tse, and D. Yu, "Piezoelectric field enhancement in III–V core–shell nanowires," *Nano Energy*, vol. 14, pp. 382–391, 2015.

- [92] D. Lincot, "Solution growth of functional zinc oxide films and nanostructures," *MRS Bull.*, vol. 35, no. October, pp. 778–790, 2010.
- [93] R. Erdélyi, T. Nagata, D. J. Rogers, F. H. Teherani, Z. E. Horv, and Y. Wakayama, "Investigations into the Impact of the Template Layer on ZnO Nanowire Arrays Made Using Low Temperature Wet Chemical Growth," *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, pp. 2515–2519, 2011.
- [94] J.-C. RIVOAL and C. FRETIGNY, "Microscope à force atomique (AFM)," *Techniques de l'ingénieur*. p. R1 394 1–18, 2005.
- [95] C.-T. Huang, J. Song, W.-F. Lee, Y. Ding, Z. Gao, Y. Hao, L.-J. Chen, and Z. L. Wang, "GaN nanowire arrays for high-output nanogenerators," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 13, pp. 4766–71, Apr. 2010.
- [96] J. Zhou, Y. Gao, Y. Gu, J. Liu, G. Bao, and Z. L. Wang, "Mechanical-Electrical Triggers and Sensors Using Piezoelectric Microwires/ Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 9, pp. 2725–2730, 2008.
- [97] D. Geng, A. Pook, and X. Wang, "Mapping of strain–piezopotential relationship along bent zinc oxide microwires," *Nano Energy*, vol. 2, no. 6, pp. 1225–1231, May 2013.
- [98] J. Eymery, X. Chen, C. Durand, M. Kolb, and G. Richter, "Self-organized and self-catalyst growth of semiconductor and metal wires by vapour phase epitaxy: GaN rods versus Cu whiskers," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 14, no. 2–3, pp. 221–227, 2013.
- [99] IMINA-Technologies, "Micromanipulator miBot BT-11." [Online]. Available: <http://www.imina.ch/>.
- [100] Z. L. Wang, "ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 64, no. 3–4, pp. 33–71, 2009.
- [101] R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. L. S. Dang, and J. Eymery, "Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal-organic vapour phase epitaxy," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 1, p. 015602, 2010.
- [102] Keyence, "Microscope numérique Keyence." [Online]. Available: <http://www.keyence.fr/>.
- [103] J. B. Wright, S. Liu, G. T. Wang, Q. Li, D. D. Koleske, P. Lu, H. Xu, L. F. Lester, T. S. Luk, I. Brener, and G. S. Subramania, "Multi-color arrays of III-nitride photonic crystal nanowire lasers on a single chip," in *CLEO: Science and Innovations*, 2013, p. CTh3G.4.
- [104] P. Shields, M. Hugues, J. Zúñiga-Pérez, M. Cooke, M. Dineen, W. Wang, F. Causa, and D. Allsopp, "Fabrication and properties of etched GaN nanorods," *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 9, no. 3–4, pp. 631–634, 2012.
- [105] X. Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang, "Large-Scale Hexagonal Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 3, pp. 426–426, 2004.
- [106] X. Wang, J. Song, P. Li, J. H. Ryou, R. D. Dupuis, C. J. Summers, and Z. L. Wang, "Growth of Uniformly Aligned ZnO Nanowire Heterojunction Arrays on GaN, AlN, and Al_{0.5}Ga_{0.5}N Substrates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 21, pp. 7920–7923, 2005.
- [107] G. Perillat-Merceroz, P.-H. Jouneau, G. Feuillet, R. Thierry, M. Rosina, and P. Ferret, "MOCVD growth mechanisms of ZnO nanorods," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 209, no. 1, p. 012034, 2010.
- [108] M. Lorenz, A. Rahm, B. Cao, J. Zúñiga-Pérez, E. M. Kaidashev, N. Zhakarov, G. Wagner, T. Nobis, C. Czekalla, G. Zimmermann, and M. Grundmann, "Self-organized growth of ZnO-based nano- and microstructures," *Phys. Status Solidi*, vol. 247, no. 6, pp. 1265–1281, Feb. 2010.
- [109] M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorenz, B. Q. Cao, J. Zúñiga Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, a Bakin, a Behrends, M. Al-Suleiman, a El-Shaer, a Che Mofor, B. Postels, a Waag, N. Boukos, a Travlos, H. S. Kwack, J. Guinard, and D. Le Si Dang, "Zinc oxide nanorod

- based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 33, p. 332001, 2009.
- [110] R. Songmuang, O. Landré, and B. Daudin, “From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 25, p. 251902, 2007.
 - [111] S. SANCHEZ-SCARINGELLA, “Réalisation de cellules solaires nanostructurées à base de nanofils de ZnO,” Th. :Spécialité Matériaux, Mécaniques, Génie Civil, Electrochimie; Grenoble; 2012; 218p.
 - [112] S. Sanchez, C. Chappaz-Gillot, R. Salazar, H. Muguerra, E. Arbaoui, S. Berson, C. Lévy-Clément, and V. Ivanova, “Comparative study of ZnO and CuSCN semiconducting nanowire electrodeposition on different substrates,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, no. 2, pp. 391–398, Oct. 2012.
 - [113] R. Salazar, C. Lévy-clément, and V. Ivanova, “Galvanostatic deposition of ZnO thin films,” *Electrochim. Acta*, vol. 78, pp. 547–556, 2012.
 - [114] S. Baruah and J. Dutta, “Hydrothermal growth of ZnO nanostructures,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, no. 1, p. 013001, Jan. 2009.
 - [115] S. Xu and Z. L. Wang, “One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties,” *Nano Res.*, vol. 4, no. 11, pp. 1013–1098, Aug. 2011.
 - [116] S. Guillemin, L. Rapenne, H. Roussel, E. Sarigiannidou, G. Bremond, and V. Consonni, “Formation Mechanisms of ZnO Nanowires : The Crucial Role of Crystal Orientation and Polarity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 40, p. pp 20738–20745, 2013.
 - [117] L. Vayssieres, K. Keis, S. Lindquist, and A. Hagfeldt, “Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material : 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 17, pp. 3350–3352, 2001.
 - [118] M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley, and Y. Sun, “The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24, pp. 8679–8683, Oct. 2007.
 - [119] D. Andeen, J. H. Kim, F. F. Lange, G. K. L. Goh, and S. Tripathy, “Lateral Epitaxial Overgrowth of ZnO in Water at 90 °C,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 6, pp. 799–804, Apr. 2006.
 - [120] L. Vayssieres, “Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions,” *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5, pp. 464–466, Mar. 2003.
 - [121] S. Xu, C. Lao, B. Weintraub, and Z. L. Wang, “Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces,” *J. Mater. Res.*, vol. 23, no. 08, pp. 2072–2077, Jan. 2008.
 - [122] J. Qiu, X. Li, W. Yu, X. Gao, W. He, S.-J. Park, Y.-H. Hwang, and H.-K. Kim, “Morphology transformation from ZnO nanorod arrays to ZnO dense film induced by KCl in aqueous solution,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 2, pp. 626–630, Nov. 2008.
 - [123] Y. Tak and K. Yong, “Controlled growth of well-aligned ZnO nanorod array using a novel solution method,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 41, pp. 19263–9, Oct. 2005.
 - [124] B. S. Kang, S. J. Pearton, and F. Ren, “Low temperature (<100 °C) patterned growth of ZnO nanorod arrays on Si,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 8, p. 083104, 2007.
 - [125] S. Zhang, Y. Shen, H. Fang, S. Xu, J. Song, and Z. L. Wang, “Growth and replication of ordered ZnO nanowire arrays on general flexible substrates,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 47, p. 10606, 2010.
 - [126] S. Xu, Y. Wei, M. Kirkham, J. Liu, W. Mai, D. Davidovic, R. L. Snyder, and Z. L. Wang, “Patterned growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays on inorganic substrates at low temperature without catalyst,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 45, pp. 14958–14959, 2008.

- [127] S. Zhang, Y. Gao, M. Han, and H. Zhang, "Growth of arrayed ZnO nanowires using a solution method," in *The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, 2013, vol. 1, pp. 598–601.
- [128] S. N. Heo, F. Ahmed, and B. H. Koo, "Growth temperature dependent properties of ZnO nanorod arrays on glass substrate prepared by wet chemical method," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 5467–5471, May 2014.
- [129] M. Ladanov, P. Algarin-Amaris, P. Villalba, Y. Emirov, G. Matthews, S. Thomas, M. K. Ram, J. Wang, and A. Kumar, "Effects of the Physical Properties of Atomic Layer Deposition Grown Seeding Layers on the Preparation of ZnO Nanowires," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, no. 11, pp. 1578–1588, May 2013.
- [130] Y. Qin, X. Wang, and Z. L. Wang, "Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging.," *Nature*, vol. 451, no. 7180, pp. 809–13, Feb. 2008.
- [131] J. E. Boercker, J. B. Schmidt, and E. S. Aydil, "Transport Limited Growth of Zinc Oxide Nanowires," *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 6, pp. 2783–2789, 2009.
- [132] C. Klingshirn, "ZnO: From basics towards applications," *Phys. Status Solidi*, vol. 244, no. 9, pp. 3027–3073, Sep. 2007.
- [133] A. Janotti and C. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, no. 12, p. 29 pp, Dec. 2009.
- [134] P. B. Barna and M. Adamik, *Science and technology of thin films*. World Scientific Publishing Company, 1995.
- [135] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, a. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and a. V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 241, no. 2, pp. 231–260, 2004.
- [136] K. H. Tam, C. K. Cheung, Y. H. Leung, a B. Djurišić, C. C. Ling, C. D. Beling, S. Fung, W. M. Kwok, W. K. Chan, D. L. Phillips, L. Ding, and W. K. Ge, "Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 42, pp. 20865–20871, 2006.
- [137] R. J. Mendelsberg, M. W. Allen, S. M. Durbin, and R. J. Reeves, "Photoluminescence and the exciton-phonon coupling in hydrothermally grown ZnO," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 20, pp. 1–8, 2011.
- [138] S.-Y. Pung, K.-L. Choy, X. Hou, and C. Shan, "Preferential growth of ZnO thin films by the atomic layer deposition technique.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 43, p. 8pp, Oct. 2008.
- [139] A. Van Der Drift, "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers," 1967.
- [140] T.-U. Kim, J.-A. Kim, S. M. Pawar, J.-H. Moon, and J. H. Kim, "Creation of Nanoscale Two-Dimensional Patterns of ZnO Nanorods using Laser Interference Lithography Followed by Hydrothermal Synthesis at 90 °C," *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 10, pp. 4256–4261, Oct. 2010.
- [141] Y. He, T. Yanagida, K. Nagashima, F. Zhuge, G. Meng, B. Xu, and T. Kawai, "Crystal-Plane Dependence of Critical Concentration for Nucleation on Hydrothermal ZnO Nanowires," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 2, pp. 1197–1203, 2013.
- [142] J. Volk, T. Nagata, R. Erdélyi, I. Bársony, a L. Tóth, I. E. Lukács, Z. Czigány, H. Tomimoto, Y. Shingaya, and T. Chikyow, "Highly Uniform Epitaxial ZnO Nanorod Arrays for Nanopiezotronics.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, no. 7, pp. 699–704, Jan. 2009.

- [143] R. Erdélyi, V. Halász, Z. Szabó, I. E. Lukács, and J. Volk, "Mechanical characterization of epitaxially grown zinc oxide nanorods," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 44, no. 6, pp. 1050–1053, Mar. 2011.
- [144] B. Weintraub, Y. Deng, and Z. L. Wang, "Position-Controlled Seedless Growth of ZnO Nanorod Arrays on a Polymer Substrate via Wet Chemical Synthesis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 28, pp. 10162–10165, Jul. 2007.
- [145] Y. Wei, W. Wu, R. Guo, D. Yuan, S. Das, and Z. L. Wang, "Wafer-scale high-throughput ordered growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 3414–3419, Sep. 2010.
- [146] V. Consonni, E. Sarigiannidou, E. Appert, A. Bocheux, S. Guillemin, F. Donatini, I. C. Robin, J. Kioseoglou, and F. Robaut, "Selective area growth of well-ordered ZnO nanowire arrays with controllable polarity," *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 4761–4770, 2014.
- [147] L. Gordon, M.-S. Miao, S. Chowdhury, M. Higashiwaki, U. K. Mishra, and C. G. Van de Walle, "Distributed surface donor states and the two-dimensional electron gas at AlGa_N/Ga_N heterojunctions," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 50, p. 505501, 2010.
- [148] G. Radtke, M. Couillard, G. A. Botton, D. Zhu, and C. J. Humphreys, "Structure and chemistry of the Si(111)/AlN interface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 1, p. 011910, 2012.
- [149] S. Beeby, G. Ensell, M. Kraft, and N. White, *MEMS Mechanical sensors*. London: Artech House, 2004.
- [150] H.-K. Kim, J. W. Bae, T.-K. Kim, K.-K. Kim, T.-Y. Seong, and I. Adesida, "Inductively coupled plasma reactive ion etching of ZnO using BCl₃-based plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 21, no. 4, pp. 1273–1277, 2003.

Résumé

Sous l'effet d'une déformation, des nanofils piézoélectriques génèrent un potentiel qu'il est possible d'exploiter pour détecter et mesurer une force ou un déplacement. L'échelle nanoscopique des déplacements auxquels sont soumis les nanofils et l'amplitude des potentiels piézoélectriques générés permettent une détection très fine, ceci bien sûr à condition de savoir en récupérer les effets.

L'objectif de la thèse est de faire la preuve de concept d'un capteur ultra-sensible et ultra-résolu à base d'une matrice de nanofils piézoélectriques verticaux. Le travail de thèse réunit approche expérimentale (mesure piézoélectrique, croissance de nanofils, microfabrication de dispositifs) et théorique (modèles numériques) en vue d'apporter des solutions technologiques concrètes pour l'exploitation de cet effet et la réalisation de ces capteurs, qui visent des champs d'application variés (interfaces avec frottements, toucher artificiel, etc.).

Abstract

When submitted to a deformation, piezoelectric nanowires produce an electric potential which can be exploited to sense and measure a force or a displacement. The nanoscopic scale of the displacements applied onto the NWs and the magnitude of the generated piezoelectric potentials should enable a very fine detection, provided that one knows how to effectively retrieve this effect.

This thesis aims at bringing the proof-of-concept of a high-sensitivity, high-resolution sensor based on a matrix of vertically aligned piezoelectric nanowires. The present work involves an experimental approach (piezoelectric measurements, nanowire growth, device fabrication) together with simulations and modeling. The aim is to with a view to bring technological solutions for the implementation of such sensors, which target a variety of applications (sticking-slipping interfaces, artificial touch, etc.).